OSTWALD'S KLASSIKER DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN

Begründet von
WILHELM OSTWALD

Fortgeführt von
A. v. OETTINGEN

Neu herausgegeben von
WOLFGANG OSTWALD

1926
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
LEIPZIG

KLASSISCHE ARBEITEN ÜBER KOLLOIDE LÖSUNGEN

Arbeiten von

H. SCHULZE, C. WINSSINGER, S. E. LINDER, H. PICTON, FRANCESCO SELMI, F. SELMI und A. SOBRERO

Herausgegeben von

EMIL HATSCHEK

Mit einer Abbildung im Text

1926

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
LEIPZIG

OSTWALD'S KLASSIKER DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN

Begründet von

WILHELM OSTWALD

Fortgeführt von

A. v. OETTINGEN

Neu herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD

1926

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

LEIPZIG

KLASSISCHE ARBEITEN ÜBER KOLLOIDE LÖSUNGEN

Arbeiten von

H. SCHULZE, C. WINSSINGER, S. E. LINDER, H. PICTON, FRANCESCO SELMI, F. SELMI und A. SOBRERO

Herausgegeben von

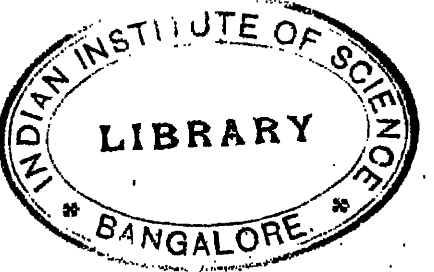
EMIL HATSCHEK

Mit einer Abbildung im Text

1926

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
LEIPZIG

Printed in Germany



Schwefelarsen in wäßriger Lösung.

Von Hans Schulze.

(J. f. prakt. Chem. [2], 25, 431 [1882].)

Bekanntlich vermag Schwefelwasserstoff eine rein wäßrige Auflösung von arseniger Säure nicht oder doch nicht vollständig auszufällen. Nach meiner Kenntnis ist Berzelius der Einzige, welcher die Frage nach der Ursache dieser auffallenden Erscheinung ins Auge gefaßt hat. Wenigstens ist die darauf bezügliche kurze Darlegung in seinem Lehrbuche*), die übrigens mehr dazu bestimmt scheint, zum Studium des Gegenstandes anzuregen, als denselben endgültig zu erledigen, bis jetzt die einzige originelle geblieben.

Berzelius berichtet, daß das durch Schwefelwasserstoff gebildete Schwefelarsen in einem gewissen Grade mit gelber Farbe in Wasser löslich sei, und daß man diese Lösung am besten durch Zerlegung wäßriger arseniger Säure mittelst Schwefelwasserstoff erhalte. Die Lösung sei indes wohl mehr als eine Suspension von durchsichtigen Teilen zu betrachten, da sich das Schwefelarsen aus ihr allmählich abscheide. Nach Versuchen von Pfaff**) sei zu vermuten, daß im Anfange der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs eine Verbindung von arseniger Säure mit Arsensulfür entstehe. Wende man zur Fällung einen Überschuß von Schwefelwasserstoff an, und lasse man hierauf die Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche stehen, so erhalte man nur Arsensulfür. Dasselbe finde statt, wenn man die Lösung zuvor mit Salzsäure versetze, weil dann die arsenige Säure von dieser bis zu ihrer Zerlegung zurückgehalten werde.

Aus dieser Darlegung ist nicht mit genügender Klarheit zu ersehen, ob Berzelius in der Entstehung eines Oxysulfurrestes die Ursache für die Unvollständigkeit der Ausfällung des Schwefelarsens aus neutralen Lösungen zu suchen

*) Wöhlers Übersetzung 5. Aufl. Bd. II. S. 269.

**) Dieselben scheinen nicht veröffentlicht worden zu sein.

geneigt ist, oder ob er überhaupt nur die für Beurteilung dieser Frage ihm wichtig scheinenden Tatsachen zu registrieren beabsichtigte. Das „Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie" ist das einzige Werk, welches nächstdem die angeregte Frage berührt, und zwar geschieht dies mit den Worten:

„Beim Sättigen gelöster arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff wird die Flüssigkeit gelb, ohne daß sich ein Niederschlag bildet, so daß die nicht zersetzte arsenige Säure die Abscheidung von der Flüssigkeit zu verhindern scheint." *)

Die Unbestimmtheit dieser aus genannter Quelle hergeleiteten Auffassung liegt klar zutage. Auch tragen die von Berzelius angeführten Tatsachen keineswegs den Charakter der Abgeschlossenheit an sich. Warum — muß man sich fragen — geht die arsenige Säure nicht bereits bei einfacher Sättigung ihrer wäßrigen Lösung mit Schwefelwasserstoff vollständig in Sulfür über und warum erst beim Stehen in geschlossenem Gefäße? Worin beruht der im selben Sinne wirksame Einfluß eines Zusatzes von Salzsäure? Welche Eigenschaften kommen der problematischen Verbindung von arseniger Säure mit Arsensulfür zu, und warum widersteht diese der weiteren Einwirkung des Schwefelwasserstoffs? Auf alle diese Fragen bleiben wir ohne Antwort. Die bei der Zersetzung neutraler Lösungen von arseniger Säure durch Schwefelwasserstoff auftretenden Erscheinungen und Produkte sind eben niemals eingehender experimenteller Prüfung unterworfen worden.

Bei den ersten Versuchen, durch eigenes Studium tieferen Einblick in die bei dieser so einfachen Reaktion ins Spiel kommenden Verhältnisse zu gewinnen, bediente ich mich einer wäßrigen Auflösung kristallinischer arseniger Säure, die im Liter genau 10 g der letzteren enthielt. Leitet man in eine solche Lösung Schwefelwasserstoff ein, so färbt sie sich schon nach Eintritt weniger Blasen des Gases gelb; dann verliert sie mehr und mehr ihre Klarheit; an der Oberfläche bilden sich äußerst dünne, goldgelbe Häutchen, die in der bewegten Flüssigkeit untersinken und dann als zarte Flocken in derselben kreisen, in der Ruhe aber größtenteils zu Boden sinken. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte

*) Neues Handw. Bd. I S. 292.

Lösung ist rotgelb gefärbt und trübe. Beim Filtrieren läuft sie auch durch mehrfache Papierlagen unverändert trübe durch, wie es scheint, nur von dem erwähnten zartflockigen Sulfür befreit, dessen Menge übrigens unbedeutend ist. Sie beträgt nach mehreren, mit Hilfe gewogener Asbestfilter ausgeführten Bestimmungen nur 1—1,5% von derjenigen Quantität, die bei vollständiger Umwandlung der arsenigen Säure in Schwefelarsen entstehen würde. Das abfiltrierte Sulfür hat nach dem Trocknen talkig-schuppige Beschaffenheit und läßt sich zufolge seiner feinen Zerteilung wie Talkpulver auf die Haut einreiben; im übrigen zeigt es alle bekannten Eigenschaften des Arsentrisulfides.

Das trübe Aussehen der von ihm abfiltrierten Lösung scheint von einer überaus feinen, jedem Filter spottenden Suspension von Schwefelarsenteilchen herzurühren. Die Trübung ist jedoch nur eine scheinbare. Im durchfallenden Licht ist die Flüssigkeit vollständig klar, wie sich an den im Trichterhalse niederfließenden Tropfen, am besten aber in Gefäßen mit planparallelen Wänden erkennen läßt. Ihr trübes Aussehen im reflektierten Lichte aber verdankt sie einer ausgezeichneten *Fluoreszenz*, vermöge welcher sie im auffallenden Lichte rötlichgelb und undurchsichtig, im durchfallenden klar und gelbrot erscheint. Daß wir es hier nicht mit einer sogenannten falschen, durch Reflexion entstandenen Fluoreszenz zu tun haben, wie wir sie an Flüssigkeiten beobachten, die äußerst fein verteilte feste Partikelchen enthalten (z. B. an Goldlösungen, die in stark verdünntem Zustande durch schweflige Säure reduziert wurden und im auffallenden Lichte braun, im durchfallenden blau und fast klar erscheinen), lehrt die mikroskopische Prüfung, bei der unsere Lösung ein gelbes klares Gesichtsfeld und durchaus keine festen Partikel erkennen läßt. Stärker verdünnte Flüssigkeiten besitzen die rein gelbe Farbe der Kaliumchromatlösungen und in engen Gefäßen keine Fluoreszenz mehr. Dies mag der Grund sein, weshalb diese interessante Eigenschaft bisher der Beobachtung entging. Berzelius glaubt die gelben Lösungen nicht als wahre Lösungen, sondern als Suspensionen von durchsichtigen Schwefelarsenteilen betrachten zu müssen. Es gibt indes kein Kriterium einer wahren Lösung, das nicht bei diesen zu finden wäre. Selbst wenn, wie Berzelius als Grund für jene Bezeichnung angibt, das

Schwefelarsen aus der gelben Flüssigkeit allmählich niederfiele, so wäre dies noch nicht genügend, derselben den Charakter einer Lösung abzusprechen.

Die mit Schwefelwasserstoff behandelte und überschüssiges Gas enthaltende Flüssigkeit ist frei von arseniger Säure. Diese ist vielmehr vollständig in Arsentrisulfid übergegangen, wie folgende analytische Bestimmungen beweisen.

50 ccm der Arsenigsäurelösung von oben angegebenem Gehalte wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt, filtriert, durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Gase befreit und dann mit Brom bei Gegenwart von Alkali oxydiert. Aus der einen Hälfte der Lösung wurde dann die entstandene Arsensäure durch Magnesiummischung, aus der anderen die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt. Dabei wurden erhalten:

		Atomgew.-Verh.	
0,3885 g $Mg_2As_2O_7$	= 0,1880 g As.	25,07	2
0,8818 „ $BaSO_4$	= 0,1211 „ S.	37,84	3

Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit enthält also Arsen und Schwefel im Atomgewichtsverhältnisse 2:3 und ist mithin frei von arseniger Säure.

Noch bequemer und schärfer ließ sich die Vollständigkeit der Umwandlung der arsenigen Säure in Arsentrisulfid auf folgende Weise erkennen.

50 ccm der Arsenigsäurelösung wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt nnd dann ohne vorherige Filtration in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Es blieb dabei ein Rückstand von Arsentrisulfid im Gewicht von 0,6208 g, während das in Aktion getretene Quantum von 0,5000 g As_2O_3 der Rechnung nach 0,6212 g Sulfür liefern mußten.

So verwandelt denn der Schwefelwasserstoff eine neutrale Auflösung von arseniger Säure in eine *wäßrige Auflösung von Arsentrisulfid.* Die Meinung aber, daß es nicht angegriffene arsenige Säure sei, welche die Abscheidung des Sulfürs in seiner bekannten unlöslichen Gestalt verhindere, ist eine irrige.

Die wäßrige Schwefelarsenlösung ist durch eine hohe *Färbekraft* ausgezeichnet. Bei einer Verdünnung von 1:10000 ist die Färbung im Literkolben weingelb; auch die Fluoreszenz ist noch sehr deutlich und an die des Uranglases erinnernd. Eine Auflösung mit 1 Teil Arsentrisulfid in 100000 Teilen

Wasser zeigt im Literkolben unverkennbar eine sehr lichtgelbe Farbe und noch Spuren von Fluoreszenz.

Das wasserlösliche Schwefelarsen ist eine *Kolloidsubstanz*[1]). In einen durch Pergamentpapier abgeschlossenen Dialysator gebracht, läßt die gelbe Lösung die äußere Flüssigkeit auch nach wochenlangem Stehen noch völlig wasserhell, so daß nicht einmal Spuren zu diffundieren scheinen. Aus einem Gemisch von Arsensulfür- und Arsenigsäurelösung diffundiert alle arsenige Säure durch die Membran hindurch und läßt reine Schwefelarsenlösung zurück.

Die aus amorpher arseniger Säure bereiteten Lösungen gleichen übrigens den oben beschriebenen in allen Stücken.

Außer der relativ verdünnten Arsentrisulfidlösung, die zu den bisherigen Untersuchungen diente und deren Konzentration ungefähr 1:80 ist, wurden auch stärker konzentrierte Lösungen bereitet. Leitet man in eine wäßrige arsenige Säure, die — um einen ganz bestimmten Fall zu wählen — im Liter 62,4 g enthält und demgemäß eine Konzentration von 1:15 besitzt, Schwefelwasserstoff ein, so wird die Flüssigkeit binnen kurzem undurchsichtig und bedeckt sich mit schaumigen Auftreibungen festen Sulfürs. Die mit dem Gase gesättigte Lösung geht leicht durchs Filter und läßt relativ geringe Anteile Schwefelarsen von früher geschilderter Beschaffenheit zurück. Sie hat dann ganz das Aussehen einer gelben Milch, ist indes keine Emulsion, denn in dünner Schicht (z. B. zwischen zwei Glasplatten gebracht) erscheint sie als gelbes durchsichtiges Liquidum und auch unter dem Mikroskop völlig homogen. Schon in wenig dicken Schichten ist die Flüssigkeit opak, erlangt aber durch Verdünnen mit Wasser Durchsichtigkeit und läßt dann das Licht je nach der Konzentration mit gelber oder gelbroter Farbe durch. Sehr bemerkenswert ist, daß die durch Verdünnen konzentrierter Flüssigkeiten erhaltenen mit den direkt bereiteten Lösungen gleichen Konzentrationsgrades nicht in allen Eigenschaften übereinstimmen. Erstere stehen den letzteren an Durchsichtigkeit bedeutend nach und zeigen im reflektierten Lichte ein mehr oder minder reines Gelb, im Gegensatz zu dem rotgelben Farbtone, den direkt erhaltene verdünnte Lösungen besitzen. Es geht daraus hervor, daß die Eigenschaften konzentrierter Lösungen nicht bloß graduell von denen unmittelbar gewonnener verdünnter Lösungen verschieden sind.

Dampft man übrigens eine verdünnte rotgelbe Lösung auf etwa ein Drittel ihres Volums ein und verdünnt alsdann wieder auf das ursprüngliche Volum, so treten beim Vergleiche der so erhaltenen mit der ursprünglichen Flüssigkeit die erwähnten Unterschiede gleichfalls in sehr auffälliger Weise hervor.

Der Konzentration der durch Behandeln wäßriger arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff gewonnenen Arsensulfürlösung ist durch die geringe Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser eine Grenze gesetzt. Dieselbe läßt sich indes überschreiten, wenn man in der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit neue Mengen von arseniger Säure auflöst, abermals Gas einleitet und das Verfahren mehrmals wiederholt, schließlich aber die Flüssigkeit von ausgeschiedenem festen Sulfür befreit. Die konzentrierteste Lösung, die ich auf solchem Wege zu erhalten vermochte, enthielt 37,46% As_2S_3 (6,7719 g in 18,0789 g Lösung), so daß also 1 Teil As_2S_3 in 1,67 Teilen Wasser gelöst war. Sie gleicht einer intensiv gelben Milch, ist jedoch unter dem Mikroskop durchsichtig und klar.

Die verdünnten weingelben Schwefelarsenlösungen sind beständig, und auch die konzentrierteren verändern sich beim Stehen in gut verschlossenen Gefäßen nur wenig. In der klaren gelbroten Flüssigkeit, die zu den ersten Versuchen diente, erschienen einige Tage nach ihrer Bereitung zarte Flocken unlöslichen Sulfürs, denen gleichend, die bei der Darstellung selbst entstehen; auf der Oberfläche aber erschienen dünne Häutchen ausgeschiedenen Schwefelarsens. Nach zweimonatlichem Stehen betrug die Menge unlöslich gewordenen Sulfürs nur 0,95% von der Gesamtmenge. In vertikalen engen Röhren beginnt diese Lösung nach einiger Zeit sich von oben herein wenig, aber merkbar zu lichten, indem die gelbrote Farbe einem reinen Gelb und dieses wieder helleren Tönen weicht. Nach unten zu gewinnt die Färbung an Tiefe und am Boden lagern sich geringe Mengen Schwefelarsen ab. Durch Verdünnen konzentrierter Lösungen bereitete Flüssigkeiten derselben Konzentration unterliegen dieser Veränderung in weit höherem Grade; sie sind also unbeständiger, und zwar um so mehr, je konzentrierter die ursprüngliche Lösung war. Auch konzentrierte Lösungen selbst scheiden beim Stehen allmählich unlösliches Schwefelarsen ab. Da

diese Veränderungen auch in sorgfältig gereinigten und zugeschmolzenen Röhren eintreten, so ist deren Ursache nicht in äußeren Einflüssen, sondern in den Eigenschaften der Flüssigkeiten selbst zu suchen. Verdünnte weingelbe Lösungen von der Konzentration 1:500 sind nach nunmehr dreimonatlichem Stehen ganz unverändert geblieben.

Durch *erhöhte Temperatur* werden die Schwefelarsenlösungen ganz wenig beeinflußt. Man kann sie stundenlang im Sieden erhalten, ohne dabei merkliche Veränderungen wahrzunehmen — abgesehen von einer steten, jedoch quantitativ sehr unbedeutenden Entwicklung von Schwefelwasserstoff, die von der Zersetzung des Sulfürs durch Wasser herrührt. Die denselben Gegenstand betreffende Angabe in Roses „Handbuch der analytischen Chemie": „Schwefelwasserstoffwasser bringt in der wäßrigen Auflösung (der arsenigen Säure) eine gelbe Färbung und nach längerer Zeit oder beim Erhitzen einen Niederschlag von Dreifach-Schwefelarsen hervor" muß darum insofern bestritten werden, als der freiwillige Zerfall der Lösungen überaus lange Zeit beansprucht und bei starker Verdünnung überhaupt nicht einzutreten scheint, daß aber namentlich die Erhitzung von keinem merkbaren Einflusse auf die Abscheidung unlöslichen Sulfürs ist.

Bei *freiwilligem Verdunsten* hinterlassen die Schwefelarsenlösungen einen glänzenden Firnis von gelber oder gelbbrauner Farbe, der aus reinem Arsentrisulfid besteht. Dampft man verdünnte Lösungen (1:100) auf dem Wasserbade ein, so besteht der Rückstand aus dünnen zusammengerollten Häutchen von hellziegelroter Farbe, die beim Zerreiben ein hochgelbes Pulver geben. Wird während des Verdunstens wiederholt neue Lösung zugegeben, oder unterwirft man konzentrierte Flüssigkeiten der Verdampfung, so bleibt das Schwefelarsen in Gestalt rotgelber bis rein gelber Stückchen von glänzendem muscheligen Bruche zurück. Alle diese Rückstände bestehen aus reinem wasserfreien Trisulfid und sind auch dann, wenn sie durch Verdunsten im Vakuum erhalten wurden, in Wasser unlöslich. Mit der Verdunstung des Lösungsmittels geht also unter allen Umständen auch die Löslichkeit des Sulfürs verloren.

Fein verteilte *amorphe Kohle*, die bekanntlich viel gelöste Substanzen ihren Lösungen entzieht, namentlich aber

Pigmente an sich reißt, vermag auch Schwefelarsenlösungen zu entfärben. Tierkohle, welcher diese Eigenschaft in besonders hohem Grade innewohnt, schlägt schon in der Kälte, weit rascher aber beim Kochen, den gesamten Gehalt an Schwefelarsen nieder — und zwar auch dann, wenn sie durch Auskochen mit Salzsäure vom größten Teile ihrer anorganischen Bestandteile, jedenfalls aber von sämtlichen etwa vorhandenen wasserlöslichen Stoffen befreit worden war. Dies sei ausdrücklich bemerkt, weil nur in solchem Falle die Ausfällung des Sulfürs der Flächenanziehung der Kohle zugeschrieben werden kann.

Denn nicht nur *freie Säuren*, sondern auch *lösliche Salze* mannigfacher Art sind imstande, das lösliche kolloide Schwefelarsen in die gewöhnliche unlösliche Modifikation überzuführen. Es ist darum zur Ausfällung des Arsentrisulfids aus einer Lösung von arseniger Säure mittelst Schwefelwasserstoff keineswegs nötig, daß diese sauer sei; es genügt vollständig, wenn sie neben arseniger Säure gelöste Salze enthält. Die Salze sind nun — ebenso wie die verschiedenen Säuren — in ihrer Einwirkung auf Schwefelarsenlösungen einander durchaus nicht gleichwertig. Daß Salzsäure, Schwefel- und Salpetersäure schon in verdünntem Zustande die gelben Flüssigkeiten ausfällen, ist längst bekannt; andere Säuren vermögen dies nur in stark konzentriertem Zustande, nnd noch andere sind völlig wirkungslos. Ähnliche Unterschiede ergeben sich, wenn man die Fähigkeiten der Salze und anderer löslicher Stoffe, das Arsensulfür aus seinen Lösungen abzuscheiden, miteinander vergleicht.

Um durch *Ermittelung von Zahlenwerten* ein bestimmtes Bild von der Größe dieser Differenzen zu gewinnen, wurden zunächst Lösungen bereitet, die in je 100 ccm genau 10 g der betreffenden Substanzen enthielten. Diese Lösungen wurden dann aus einer Bürette allmählich zu je 100 ccm einer Schwefelarsenlösung hinzugefügt, die in diesem Volumen 1 g As_2S_3 enthielt, — und zwar so lange, bis vollständige Ausfällung eingetreten war. Die in dieser Richtung angestellten Versuche wurden indes bald wieder aufgegeben, denn es stellte sich heraus, daß der Punkt, wo die Abscheidung des Sulfürs gerade beendet war, sich nicht mit befriedigender Schärfe treffen ließ. Gibt man nämlich

die Salzlösungen tropfenweise zur Schwefelarsenlösung hinzu, so beobachtet man folgende Erscheinungen. Anfangs bleibt die gelbe Flüssigkeit ganz unverändert; dann wird sie allmählich und ohne scharfen Übergang trübe und endlich zu einer undurchsichtigen gelben Emulsion. Das ausgeschiedene Schwefelarsen bleibt hartnäckig in der Flüssigkeit suspendiert und kann weder durch Kochen noch durch heftiges Schütteln zum Absetzen gebracht werden. Es verhält sich demnach wie der äußerst fein verteilte Schwefel, der bei der Reaktion von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure in rein wäßriger Lösung entsteht, oder wie so mancher andere fein verteilte Niederschlag, der sich bei Abwesenheit gelöster Salze lange in der Flüssigkeit schwebend erhält Die Abscheidung des Schwefels in flockiger Form geschieht leicht auf Zusatz von Salzlösungen — eine Tatsache, die *Schaffner* und *Helbig* beim zweiten Teile ihres Verfahrens zur Regeneration des Schwefels aus Sodarückständen praktisch verwertet haben, indem sie Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in Chlorkalzium- oder Chlormagnesiumlösungen aufeinander einwirken lassen. So bedarf denn auch die bei der Ausfällung von Arsensulfürlösungen auf geschildertem Wege zunächst entstehende Emulsion eines weiteren Zusatzes an ausfällender Lösung, damit sich das Sulfür zusammenballe und die Flüssigkeit klar werde. Das schließlich im ganzen verbrauchte Lösungsquantum hat dann teils zur Überführung des kolloiden Schwefelarsens in die unlösliche Modifikation, teils aber dazu gedient, die Emulsion der letzteren zu zerstören. Den Moment aber zu erkennen, wo jene Funktion gerade beendet ist und diese eben beginnt, ist ein Ding der Unmöglichkeit.

War es demnach auf diesem Wege nicht möglich, brauchbare Resultate zu gewinnen, so führten dagegen folgende Erwägungen zu einer guten Methode, die quantitativ verschiedene Wirksamkeit gelöster Stoffe gegen lösliches Schwefelarsen in Zahlen zu fixieren. Bei jenen ersten Versuchen waren gleiche Volumen derselben Schwefelarsenlösung mit Auflösungen von Salzen und Säuren desselben Konzentrationsgrades bis zur völligen Ausfällung titriert worden. Die Versuchsbedingungen lassen sich nun derart abändern, daß man die Konzentration der fällenden Flüssigkeit variabel gestaltet, das Volum der Arsensulfürlösung aber so klein

wählt, daß man es dem der Salzlösung gegenüber vernachlässigen kann, wobei denn auch die Menge des vorhandenen Arsensulfürs außer acht gelassen werden darf. Die Aufgabe gestaltet sich dann derart, daß für jede lösliche Substanz der *Verdünnungsgrad zu ermitteln ist, bei dem ihre fällende Wirksamkeit gerade aufhört.* Diese Grenzverdünnung gibt dann das Qantitätsverhältnis zwischen Substanz und Wasser an, bei dem die fällende Energie der ersteren durch das Bestreben des Wassers, den kolloidalen Zustand des Schwefelarsens zu erhalten, gerade im Gleichgewicht erhalten wird. Je verdünnter die zur Fällung noch genügende Auflösung einer Substanz ist, um so kräftiger muß die Einwirkung sein, die sie auf das lösliche Sulfür ausübt. Drücken wir die verschiedenen Verdünnungsgrade in üblicher Weise durch Proportionen derart aus, daß wir die Menge der gelösten Stoffe = 1 setzen, so sind die das zugehörige Wasserquantum betreffenden Zahlen den Fällungsenergien (es sei der Kürze wegen gestattet, für die folgenden Erörterungen diese Bezeichnung beizubehalten) direkt proportional.

Zur Aufsuchung der Grenzverdünnung einer Substanz ist oft eine lange Reihe von Einzelversuchen notwendig, bei denen in systematischer Folge Lösungen verschiedener Konzentration auf ihr Verhalten gegen Arsensulfür zu prüfen sind. Bei jedem dieser Versuche wurden etwa 10 ccm der Lösung eines Stoffes im Reagenzzylinder mit zwei bis drei Tropfen Schwefelarsenlösung versetzt. Dabei wird diese entweder sofort getrübt oder sie bleibt klar und nimmt dann eine gelbe Färbung an. Im letzteren Falle muß der Versuch mit einer stärkeren Konzentration wiederholt werden; im ersteren aber bereitet man mit Hilfe der zu konzentrierten Lösung verdünntere und lernt so durch fortgesetztes systematisches Probieren den Grenzverdünnungsgrad in immer engeren Grenzen, endlich aber ihn selbst kennen.

Der Eintritt der Ausfällung ist jedoch außer von dem Verdünnungsgrade der Lösungen noch von einigen anderen Faktoren abhängig, deren Einfluß immer der gleiche sein muß, wenn man brauchbare Vergleichswerte erhalten will. Die Wirksamkeit dieser Faktoren läßt sich am besten an einem Beispiele demonstrieren. Verdünnte Schwefelsäure mit 9,8 g H_2SO_4 im Liter (Zehntel-Normalsäure) fällt die zugetropfte Arsensulfürlösung sofort aus; eine solche von drei-

dünnung, · d. h. mit 8,267 g H_2SO_4 im Liter,
gen auf Zusatz der gelben Lösung auch bei län-
en klar. Bei sehr heftigem Durchschütteln wird
schwach getrübt, und die gleiche Veränderung
beim Kochen. Schüttelt man die heiße Flüssigkeit
ch, so wird die Trübung immer stärker; endlich
das Sulfür zusammen und sinkt in der wasser-
iden Lösung zu Boden. Ist man aber der Grenz-
r näher, enthält z. B. die Säure 8,6 g H_2SO_4
so wird die anfangs entstehende klare gelbe Lö-
beim Stehen trübe, und zwar sind die Erschei-
rart, daß die gelbe Farbe in eine rotgelbe und
erum in eine gelbrote übergeht, während die an-
kommene Pelluzidität mehr und mehr abnimmt
lüssigkeit schließlich ganz undurchsichtig wird.
in dieser Umwandlung begriffenen Lösungen
im Durchschütteln sehr rasch unlösliches Sulfür aus.
er Ausfällung des löslichen Arsensulfürs sind also
eratur, mechanische Bewegung und Zeit von sehr
wenn auch geringerem Einfluß als der Verdün-
der zur Fällung dienenden Flüssigkeit. Um nun
obachtungen alle jene Faktoren in gleichem Maße
g kommen zu lassen und ihren Einfluß damit zu
muß man immer unter gleichen äußeren Um-
beiten. So wurde denn für die unten verzeichneten
ts diejenige Verdünnung ermittelt, bei welcher
Kälte zugesetzte, durch einmaliges Umkehren des
ses verteilte Schwefelarsenlösung in den ersten
en nur Gelbfärbung hervorruft, binnen fünf Se-
er Trübung erzeugt.
uf solche Weise ermittelten und auf kristall-
Substanzen bezogenen Grenzverdünnungen waren
de:

. . .	1: 555	Kaliumsulfat . .	1: 76
e . .	1: 276	Natriumsulfat . .	1: 129
re . .	1: 255	Ammoniumsulfat .	1: 188
iure(SO_4)	1: 188	Kalziumsulfat . .	1: 2780
. . .	1: 65	Magnesiumsulfat .	1: 2680
ıre(H_3PO_4)	1: 26	Zinksulfat. . . .	1: 8880
. . .	1: 0,18	Mangansulfat . .	1: 2860
		Nickelsulfat . . .	1: 8440
		Eisensulfat ($FeSO_4$)	1: 2880

Aluminiumsulfat	1:52600
Thalliumsulfat (Tl_2SO_4)	1: 799
Kaliumchlorid	1: 137
Kaliumbromid	1: 103
Kaliumjodid	1: 55
Lithiumchlorid	1: 127
Natriumchlorid	1: 212
Ammoniumchlorid	1: 207
Bariumchlorid	1: 2860
Kalziumchlorid	1: 4370
Magnesiumchlorid	1:10000
Eisenchlorid	1:50000
Aluminiumchlorid	1:83000
Chromchlorid	1:20000
Kaliumnitrat	1: 84
Natriumnitrat	1: 117
Ammoniumnitrat	1: 138
Bariumnitrat	1: 2080
Kaliumchlorat	1: 88
Kalziumhydrokarbonat	1: 3120
Kaliumtartarat	1: 85
Kaliumoxalat	1: 81
Natriumazetat	1: 78
Harnstoff	1: 25
Ferroammoniumsulfat	1: 1160
Kaliumaluminiumalaun	1:50000
Kaliumeisenalaun	1:55500
Kaliumchromalaun	1:25000
Ferrocyankalium	1: 67
Ferridcyankalium	1: 81

Kalte konzentrierte Auflösungen von Borsäure, arseniger Säure, Weinsäure, Benzoësäure, Salizylsäure, Rohrzucker, Chloralhydrat, sowie absoluter Alkohol und Glyzerin mischen sich mit der Arsensulfürlösung, ohne sie sonst zu verändern; einige von diesen Stoffen, wie Borsäure und Benzoësäure, wirken auch in heißem konzentrierten Zustande nicht fällend ein. Kohlensäure läßt gleichfalls kalte und heiße Lösungen völlig klar*).

Die Fällungsenergien verschiedener Substanzen weichen demnach im hohem Grade voneinander ab; sie sind bei einigen auch im konzentriertesten Zustande gleich Null, bei anderen dagegen so bedeutend, daß sie noch bei Verdünnungen von 1:50000 zum Ausdruck gelangen. Auf Grund der ermittelten Grenzverdünnungen läßt sich leicht berechnen, welche Mengen Schwefelarsen aus den gelben Lösungen

*) Viele andere Stoffe, und nicht nur solche alkalischer Natur, wirken *chemisch* ein. Ohne die betreffenden mannigfaltigen Reaktionen an dieser Stelle eingehender zu berücksichtigen, will ich nur andeuten, daß Kaliumpermanganat und -bichromat die Arsensulfürlösungen oxydieren, sowie daß Salzlösungen, die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe enthalten, Niederschläge erzeugen, die zum Teil wahrscheinlich Sulfosalze sind. Übrigens wirken auch fein zerteilte Metalle, Metalloxyde und unlösliche Salze chemisch auf Schwefelarsenlösungen ein. Unlösliches, frisch gefälltes Sulfür scheint in allen Fällen derselben Umsetzungen fähig zu sein. Weitere Mitteilungen behalte ich mir vor.

verschiedener Konzentrationen durch 1 Gewichtsteil irgendeiner Substanz niedergeschlagen werden können — oder auch welche Menge der letzteren in einer Arsenigsäurelösung vorhanden sein muß, damit Schwefelwasserstoff aus derselben Sulfür niederschlage.

1 mg Eisenchlorid wirkt noch bei Anwesenheit von 50 000 mg Wasser auf lösliches Sulfür fällend ein. Bei Verwendung einer Schwefelarsenlösung von der Konzentration 1 : 50 wird darum 1 mg Eisenchlorid gerade noch die in 50 ccm vorhandene Menge Sulfür, d. i. 1000 mg, auszufällen imstande sein. — Das mit weit geringerer Fällungsenergie begabte Kaliumchlorid verliert seine Wirkungsfähigkeit bereits dann, wenn es mit der 137 fachen Menge Wassers verdünnt ist; 1 mg dieses Salzes vermag darum höchstens 0,137 ccm jener Arsensulfürlösung und mithin die in diesem Volum enthaltene geringe Quantität von 2,74 mg As_2S_3 niederzuschlagen.

Aus einer Schwefelarsenlösung von der Konzentration 1 : 50 fällt darum

Eisenchlorid	das	1000 fache,
Kaliumchlorid	„	2,74 fache

des eigenen Gewichtes an Arsentrisulfid aus.

Es hätte vielleicht dieser vergleichenden Umrechnungen nicht bedurft, um nachzuweisen, daß die Fällungsenergien in keiner Beziehung zu den Molekulargewichten stehen. Damit wird lediglich bestätigt, was nach allen beobachteten Tatsachen nicht anders erwartet werden konnte, — daß wir nämlich in der Abscheidung des Schwefelarsens aus Lösungen nicht die Wirkung chemischer Verwandtschaften zu erblicken haben.

Trotzdem walten zwischen der Größe der Fällungsenergien und der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Substanzen und namentlich der Salze zweifellos Beziehungen ob, die allerdings zurzeit noch in Dunkel gehüllt sind. Schon ein flüchtiger vergleichender Blick auf die ermittelten Zahlenwerte offenbart gewisse Regelmäßigkeiten, die in manchen Richtungen so durchgreifender Natur sind, daß die Versuchung nahe liegt, sie zu Gesetzmäßigkeiten zu erheben. Andeutungen derselben traten schon nach Ermittelung weniger Werte hervor, was mich veranlaßte, durch

Berücksichtigung einer ziemlich beträchtlichen Menge von Stoffen und namentlich von Salzen ein zur Formulierung jener Regelmäßigkeiten genügendes Beobachtungsmaterial zu sammeln.

Die Fällungsenergie der mit schwachen Affinitäten begabten anorganischen *Säuren* ist im allgemeinen weit geringer als die der stärkeren, sinkt sie doch bei Borsäure, arseniger Säure und Kohlensäure sogar auf Null herab. Die organischen Säuren sind fast ohne Ausnahme gleichfalls nicht imstande, Schwefelarsenlösungen niederzuschlagen. Auch andere organische Stoffe müssen im allgemeinen als hierzu unfähig bezeichnet werden.

Durchgreifendere Regelmäßigkeiten treten uns entgegen, wenn wir die für *Salze* ermittelten Grenzverdünnungen vergleichen.

Als erste und wichtigste Regel ergibt sich zunächst, daß die Fällungsenergie der Salze vorzugsweise durch die Natur des Metalls bestimmt wird und nur zuweilen und in nur geringem Grade von der Natur der Säure abhängig zu sein scheint. Dies geht am klarsten daraus hervor, daß die Salze eines und desselben Metalles bezüglich ihrer Fällungsenergie relativ wenig Abweichungen zeigen, gleichviel ob die Säure organisch oder anorganisch, mit hoher oder verschwindend geringer Fällungsenergie begabt ist.

Die Alkalisalze oder — wenn wir die freien Säuren diesen anschließen wollen — diejenigen Salze, deren metallische Elemente einwertig sind, besitzen die kleinsten Energien; und zwar ist von den Verbindungen einer und derselben Säure das Kaliumsalz ausnahmslos mit der schwächsten, die Säure selbst mit der stärksten Kraft ausgestattet, während das Natrium- und Ammoniumsalz zwischen beiden, zueinander aber in keinem bestimmten Verhältnisse stehen. Weit beträchtlicher ist die Fällungsenergie bei den Salzen, die zweiwertige Metalle enthalten, ohne daß unter diesen selbst eine bestimmte Reihenfolge obwaltete — am größten aber bei den Salzen dreiwertiger Metalle, d. h. bei den Eisenoxyd-, Chromoxyd- und Tonerdeverbindungen, von denen wiederum die Chromoxydsalze eine etwas niedrigere Stufe einzunehmen scheinen als die übrigen. Auch nicht eine Zahl widerspricht dieser Regel, und die Differenzen zwischen den Fällungsenergien der Glieder dieser drei Gruppen von

Salzen sind so beträchtlich und Übergänge von der einen zur anderen fehlen so vollständig, daß in dieser Gruppierung durchaus keine Willkür liegt.

Für Doppelsalze mit Metallen von verschiedener Wertigkeit gilt ohne Ausnahme der Satz, daß sie sich wie Salze des Metalles von der höheren Valenz verhalten. Das schwefelsaure Eisenoxydulammon schließt sich, was seine Fällungsenergie betrifft, nicht dem Ammonium-, sondern dem Eisenoxydulsulfat an, und die Alaune besitzen dieselbe hohe Fähigkeit, Schwefelarsenlösungen auszufällen, wie die einfachen Salze der in ihnen enthaltenen trivalenten Metalle. Interessant ist, daß die Ferro- und die Ferridcyanverbindung des Kaliums auch von diesem Gesichtspunkte aus nicht als Doppelsalze erscheinen; ihre geringe Fällungsenergie verweist sie auf das unzweifelhafteste in die Reihe der einfachen Kaliumverbindungen.

Die Natur der nichtmetallischen Bestandteile ist, wie erwähnt, auf die Fällungsenergie der Salze von nur geringem Einflusse — immerhin aber bezüglich der Chloride, Sulfate und Nitrate, für welche die meisten Beobachtungen vorliegen, ganz unverkennbar. Die Tabelle lehrt, daß ein jedes Chlorid mit höherer Fällungsenergie begabt ist, als das Sulfat und das Nitrat desselben Metalles. Diese Regelmäßigkeit ist eine ganz durchgreifende, während das Verhältnis zwischen salpeter- und schwefelsauren Salzen etwas schwankt. Dementsprechend nimmt auch die Chlorwasserstoffsäure mit ihrer hohen Energie eine isolierte und höhere Stellung ein, als die mit geringerer und etwa gleicher Wirkungsfähigkeit begabten beiden anderen Säuren. Der Einfluß der Säuren ist freilich nur in diesem sehr bescheidenen Umfange bemerkbar; was die fast völlig unwirksamen organischen Säuren betrifft, so scheint er überhaupt nicht zu existieren; denn die Fällungsenergie des oxalsauren und weinsauren Kaliums übertrifft sogar die des Sulfats um ein Geringes.

Alle diese erwähnten eigentümlichen Regelmäßigkeiten verdanken wohl kaum dem bloßen Zufall ihre Existenz. Ähnlichen Zahlenverhältnissen begegnet man übrigens noch an einer anderen Stelle, nämlich in Stingl und Morawskis Arbeit: „Über die Gewinnung von Schwefel aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff" *). Wirken diese beiden Gase

*) Dieses Journ. [2], 20, 276.

in rein wäßriger Lösung aufeinander ein, so entsteht eine Schwefelemulsion, die sich lange unverändert hält, während bei Gegenwart von Mineralsäuren und Salzlösungen aller Art der Schwefel flockig ausgeschieden wird. Ganz anders verhalten sich die organischen Körper; weder Zucker und Glyzerin, noch Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure schlagen den Schwefel nieder, während die Salze der drei Säuren, welche eine anorganische Basis enthalten, Ausfällung bewirken. Die genannten Autoren haben nun gefunden, daß zum vollständigen Ausfällen derselben Schwefelmenge sehr verschiedene Mengen verschiedener Salze nötig sind, die sie derart ermittelten, daß sie je 100 ccm einer und derselben Schwefelemulsion mit 100 proz. Salzlösungen bis zur deutlichen Abscheidung des Schwefels titrierten. Die Bestimmungen erstreckten sich auf zwölf Salze und führten zu dem — allerdings in jener Arbeit nicht hervorgehobenen — Ergebnisse, daß die Alkalisalze weit weniger energisch auf die Schwefelemulsion einwirken, als die Salze des Magnesiums und der alkalischen Erden, während die Ammoniumverbindungen, mit Ausnahme des Karbonates, sich als so träge erweisen, daß sie den Alkaliverbindungen gegenüber eine isolierte Stellung einnehmen. Zur Ausfällung der in je 100 ccm derselben Emulsion vorhandenen Schwefelmenge wurden verbraucht:

von	einer	10	proz.	Ammoniumchloridlösung	27,5 ccm
„	„	10	„	Kaliumchloridlösung	9,5 „
„	„	10	„	Natriumchloridlösung	8,2 „
„	„	10	„	Magnesiumchloridlösung	2,0 „
„	„	10	„	Kalziumchloridlösung	1,5 „
„	„	10	„	Bariumchloridlösung	1,5 „

Durch gleichzeitige Ermittelung des spez. Gewichtes der verwendeten Salzlösungen fanden jene Autoren, daß innerhalb gewisser Salzreihen, also z. B. bei den Chloriden, von jener Salzlösung eine geringere Menge zur Fällung des Schwefels erforderlich ist, die bei gleichem prozentischen Gehalte an Salz die größere Dichte hat. Im Einklange hiermit und an der Hand miskroskopischer Prüfung erklären sie den physikalischen Vorgang der Abscheidung des Schwefels derart, daß sie eine Diffusion der Lösungen in das Innere der in der Emulsion schwebenden Schwefelbläschen annehmen, durch

welche die Kugelgestalt zerstört und die Bildung größerer Atomkomplexe ermöglicht werde, worauf dann die flockige Abscheidung des Schwefels erfolge.

Die in ihren Resultaten so ähnliche Wirkung der verschiedenen Salzlösungen auf Schwefelemulsion wie auf das kolloide Arsentrisulfid veranlaßte mich, über diesen Teil der Abhandlung Stingl und Morawskis etwas eingehend zu berichten — in der Meinung, daß zwischen beiden Erscheinungen vielleicht ein innerer Zusammenhang bestehe. Die bis auf wenige Punkte analogen Differenzen in den Fällungsenergien löslicher Substanzen deuten einen solchen sehr entschieden an. Im übrigen scheint es sich hier freilich um sehr heterogene Objekte zu handeln. Denn ebenso bestimmt jene Forscher in Harmonie mit früheren Angaben Sobrero und Selmi's*) der Schwefelmilch die Natur einer wahren Lösung absprechen, dieselbe vielmehr als eine Suspension winziger Bläschen erkannten, — ebenso bestimmt muß ich betonen, daß die mikroskopische Prüfung die fluoreszierenden Lösungen des Schwefelarsens aller Konzentrationsgrade als vollkommen homogen, als völlig frei von gesonderten Partikeln erkennen läßt[2]). Auch wird niemand, der die verdünnten gelben Flüssigkeiten erblickt, ohne die Ursache der Färbung zu kennen, daran zweifeln, daß dieselben wahre Lösungen seien. Konzentrierte Flüssigkeiten machen freilich um so mehr den Eindruck von Suspensionen ungelöster Teilchen, je höheren Gehalt sie besitzen. Für ihre Natur als Lösung spricht der mikroskopische Befund, gegen dieselbe der Umstand, daß sich in engen vertikalen Röhren die Wirkung der Gravitation auf das Sulfür geltend macht, so daß nach längerer oder kürzerer Frist von oben her Aufhellung der Flüssigkeit beginnt und allmählich weiterschreitet. Wie erwähnt, macht sich dieser Zerfall um so weniger geltend, je verdünnter die Flüssigkeiten sind; bei hohen Verdünnungsgraden scheint er überhaupt nicht mehr einzutreten. Höchst auffällig ist auch die Verschiedenheit der beim Verdünnen konzentrierter Lösungen entstehenden und der direkt bereiteten Flüssigkeiten von demselben Gehalt, namentlich aber die bei ersteren so viel größere Unbeständigkeit. Daß indes auch sie nicht Suspensionen des

*) Gmelin-Kraut 6. Aufl. Bd. I (2) S. 165.

unlöslichen Sulfürs sind, geht am besten daraus hervor, daß die mehr oder minder pelluziden Flüssigkeiten trübe und undurchsichtig werden, sobald man etwas Salzlösung oder freie Säure zufügt, und damit erst den Charakter einer Suspension erhalten. Prüft man eine unvollständig zerlegte Lösung unter dem Mikroskop, so erscheint das bereits unlöslich gewordene Sulfür als feine Körnelung inmitten einer sonst homogenen gelben Flüssigkeit.

Die Forderung, neben dem als absolut unlöslich bekannten Arsentrisulfid noch eine zweite wasserlösliche Modifikation dieser Verbindung anzuerkennen, wird vielleicht auf Widerspruch stoßen und zunächst dazu führen, den gegen das Vorhandensein wahrer Lösungen sprechenden Tatsachen besonderes Gewicht beizulegen; vielleicht auch dazu, der Anschauung Berzelius', die gelben Flüssigkeiten seien Suspensionen durchsichtiger Teilchen, beizupflichten.

Die Annahme der Existenz eines löslichen Schwefelarsens ist an sich nicht absurd. Das Sulfür reiht sich damit der Zahl derjenigen Körper an, die wir in mehreren mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften begabten Modifikationen kennen: dem Cyan, dem Schwefel, dem Phosphor u. a. m. Die chemisch in jeder Beziehung identischen Moleküle dieser Körper sind eben fähig, sich nach verschiedenen Gesetzen zu orientieren oder zu Molekülaggregaten von verschiedener Größe zusammenzutreten. Bekanntlich vermögen die der einen Modifikation eigentümlichen Molekülgruppen durch Einflüsse mannigfacher Art in solche der anderen Modifikation überzugehen. Fällt ein Sonnenstrahl in eine Auflösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff, so findet in seinem Bereiche augenblicklich Abscheidung unlöslichen Schwefels statt, und in ähnlicher Weise wirkt das Licht auf Lösungen des weißen Phosphors. Daß auch Temperaturveränderungen Übergänge aus einem molekularen Zustande in den anderen bewirken, ist gleichfalls allbekannt. Wir kennen indes auch Substanzen, deren durch Löslichkeit in Wasser charakterisierte Modifikation gleich dem löslichen Arsentrisulfid schon durch bloße Berührung mit fremden, in Lösung befindlichen Stoffen in die unlösliche Modifikation übergehen, und die damit ebenfalls die Fähigkeit, in den vorigen Zustand zurückzukehren, vollständig verlieren. Die durch Dialyse gewonnenen kolloiden Lösungen des Eisen-

oxydhydrates und des Tonerdehydrates sowie der Kieselsäure gelatinieren in Berührung mit gelösten Substanzen mannigfacher Art, indem sie in den unlöslichen Zustand übergehen. Das kolloide Eisenoxydhydrat wird durch Spuren von Schwefelsäure, von Alkalien und Alkalisalzen koaguliert, durch Siedehitze aber nicht verändert. Das lösliche Kieselsäurehydrat gesteht in konzentriertem Zustande schon nach kurzer Zeit freiwillig zu einer dicken gallertartigen Masse; dasselbe findet bei verdünnten Lösungen momentan statt, wenn man zu ihnen eine Spur von kohlensaurem Natron oder konzentrierte Salzlösungen hinzusetzt oder Kohlensäure in dieselben einleitet. Ausgedehnte Erfahrungen liegen über die Einwirkung gelöster Substanzen auf kolloides Tonerdehydrat vor, zwar nicht, was das von Graham durch Dialyse, wohl aber, was das von Crum*) durch anhaltendes Kochen einer Lösung des basischen Azetates erhaltene betrifft; dasselbe ist in hohem Grade empfindlich gegen Zitronensäure und Weinsäure, während Schwefelsäure, namentlich aber Salpeter- und Salzsäure weit träger wirken; salpetersaure, chlorsaure und essigsaure Salze wirken erst in größerer Menge gelatinierend, rascher die Sulfate des Natriums, Magnesiums und Kalziums usw. Endlich seien auch die Eiweißlösungen nicht vergessen, die durch starke überschüssige Mineralsäuren, viele Metallsalze und organische Substanzen zum Gerinnen gebracht und bekanntlich auch beim Erhitzen koaguliert werden.

So schließt sich denn das kolloide Arsentrisulfid den gleichfalls löslichen kolloiden Modifikationen der Hydroxyde des Eisens und des Aluminiums, der Kieselsäure und des Eiweißes als verwandte und in wichtigen Eigenschaften analoge Erscheinung an. Das Unvermögen, den Charakter der Löslichkeit auch im festen Zustande zu bewahren, die Unfähigkeit ihrer Moleküle, durch Membrane zu diffundieren, die hohe Stabilität der Lösungen, deren Gleichgewichtszustand schon durch das Hinzutreten vieler gelöster Stoffe gestört wird, sind allen gemeinsame Eigentümlichkeiten, deren Zurückführung auf molekulare Anziehungen und Bewegungen zukünftiger Forschung anheimgegeben werden muß.

So sehr übrigens die kolloiden Schwefelarsenlösungen

*) Neues Handw. Bd. I S. 352.

an andere bekannte Erscheinungen erinnern, so bieten sie dennoch des Eigenartigen genug. Die bei der Ausfällung durch Salze in quantitativer Hinsicht sich ergebenden Regelmäßigkeiten sind hierbei in erster Linie zu nennen [3]). Sehr bemerkenswert ist aber auch die mehrfach erwähnte Eigentümlichkeit, daß die durch Verdünnen konzentrierter Lösungen erzeugten Flüssigkeiten in Farbe, Pelluzidität und Veränderlichkeit den direkt bereiteten derselben Konzentration so wenig gleichen. Wahrscheinlich entstehen in konzentrierteren Arsenigsäurelösungen größere Aggregate von Schwefelarsenmolekülen als in verdünnteren, die gleichwohl noch die Fähigkeit besitzen, zwischen den Wassermolekülen verteilt zu bleiben. Solche größere Komplexe bilden sich ebenso beim Konzentrieren verdünnter Schwefelarsenlösungen, indem mit dem Entweichen eines Teiles des Wassers dessen molekulare Anziehungen verringert werden. Einmal entstanden, bleiben sie auch dann bestehen, wenn die Quantität des Wassers wieder vermehrt wird. Für solche Auffassung spricht auch der Umstand, daß beim Zersetzen einer verdünnten Schwefelarsenlösung durch eine Salzlösung, welche zur Ausfällung eben noch genügt, die gelbe Flüssigkeit zunächst das Aussehen der durch Verdünnen konzentrierter Lösungen entstehenden gewinnt und dann erst sich trübt. Die Moleküle des kolloiden Sulfürs gehen wohl zunächst in größere Gruppen über, aus denen schließlich die Aggregate hervorgehen, welche die näheren Bestandteile des unlöslichen Sulfürs bilden. Möglich ist es allerdings, daß die Verschiedenheit der beiden Modifikationen des Arsensulfürs nicht in der verschiedenen Größe der Molekülgruppen, sondern in der Anordnung (vielleicht in der mehr oder minder dichten Gruppierung) der chemischen Moleküle zu größeren Komplexen beruhe.

Die Lösung dieser und mancher anderer hier nur flüchtig gestreiften Fragen, die direkt in die Molekularphysik hineinführen, muß kompetenteren Kennern dieses schwierigen Gebietes überlassen bleiben.

Freiberg, Laboratorium der Königl. Bergakademie, Mai 1882.

Anmerkungen.

Hans Schulze wurde im Jahre 1858 in Dresden geboren und studierte in Freiberg in Sa., wo er längere Zeit als Assistent bei Professor Cl. Winkler tätig war. Er folgte dann einem Rufe an die Universität zu Santiago de Chile als Professor für anorganische Chemie, welches Lehrfach er dort nach deutschem Muster einrichtete. Er nahm dort als Ratgeber der chilenischen Regierung in technischen Fragen und als Mitglied verschiedener Regierungskommissionen und wissenschaftlicher Vereine eine sehr geachtete Stellung ein.

Er erlag am 24. November 1892 einer Vergiftung durch Arsenwasserstoff, welche er sich vier Tage vorher infolge von Undichtigkeiten in der Apparatur zugezogen hatte.

---

[1]) Dies ist wohl die erste Gelegenheit, bei der ein nicht bereits von Thomas Graham beschriebenes Sol als „Kolloidsubstanz" bezeichnet und der Dialyse unterworfen worden ist. Fünf Jahre später dialysierte W. Muthmann als erster ein Edelmetallsol (Ber. 20, 1455 [1887]), und im folgenden Jahre fand H. Debus (Journ. Chem. Soc. 53, 87 [1888]), daß der in der Wackenroderschen Lösung gebildete Schwefel nicht durch Tonzellen oder Pergamentpapier diffundierte und bemerkte, daß er „alle die Eigenschaften besitzt, welche Graham als für die Kolloide charakteristisch beschreibt".

[2]) Es ist sehr bemerkenswert, wie nachdrücklich die Forscher dieser Periode zwischen Suspensionen und Lösungen, die sie auf Grund von Dialysierversuchen als Kolloide ansprechen, zu unterscheiden versuchen. Etwa sieben Jahre später nimmt Carey Lea (Amer. Journ. of Science 87, 476 [1889]) dieselbe Stellung gegenüber W. Muthmann ein. Letzterer hatte (a. a. O. Anm. 1) die Wöhlersche Reduktion von Silberzitrat mit Wasserstoff studiert und die Lösung des roten Reduktionsproduktes, welches nicht dialysierte, als eine Suspension von feinzerteiltem Silber bezeichnet. Carey Lea schreibt hierzu: „Er (Muthmann) untersucht dann die nach dem Wöhlerschen Verfahren erhaltene rote Flüssigkeit und kommt zu demselben Schlusse wie Newbury, daß es aus feinverteiltem, in Wasser suspendiertem Silber besteht.

Ich will die Richtigkeit dieser Anschauung für den Fall der von diesen beiden Chemikern untersuchten Flüssigkeit nicht be-

streiten. Indessen kann ich dem von Muthmann angewendeten Kriterium der Lösung nicht zustimmen; wenn eine Substanz nicht durch einen Dialysator geht, so beweist dies, daß sie kolloid ist, ist aber keinerlei Beweis dafür, daß sie nicht gelöst ist."

[8]) Es ist weder möglich noch notwendig, die weitere Entwicklung der von Schulze gefundenen „Wertigkeitsregel" im Rahmen einer Anmerkung zu behandeln. Eine Übersicht derselben sowie Darlegung der Schwierigkeiten, die sich der Aufstellung einer allgemeinen Regel in den Weg stellen, bei Wo. Ostwald: „Über die Rolle der Wertigkeit bei der Elektrolytkoagulation, besonders der Suspensoide", Koll.-Zeitschr. 26, 28, 69 (1920).

Antimontrisulfid in wäßriger Lösung.

Von H. Schulze.

(J. f. prakt. Chem. [2], 27, 320 [1883].)

In einer früheren Arbeit*) ist von mir nachgewiesen, daß Arsentrisulfid gleich den Hydraten des Eisenoxydes, der Tonerde, der Kieselsäure usw. nicht nur in dem gewöhnlichen unlöslichen Zustande, sondern auch in löslicher Form aufzutreten vermag. Dieses lösliche, aber auch nur in Lösung bekannte und in derselben als Kolloidsubstanz befindliche Schwefelarsen läßt sich sehr leicht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wäßrige, von fremden Stoffen freie Lösung der arsenigen Säure erhalten. Der naheliegende Versuch, auf analoge Weise kolloid gelöstes Antimontrisulfid herzustellen, ergab zwar insofern ein günstiges Resultat, als er die Vermutung der Existenz einer löslichen Modifikation des Schwefelantimons befestigte, war jedoch deshalb nicht recht befriedigend, weil die erhaltenen Lösungen nur sehr geringe Mengen des Sulfides enthielten. Ist doch dieser Gehalt abhängig von der Menge des gelösten Antimonoxydes, welches sich in reinem Wasser nur höchst spärlich auflöst. Ohne auf diese Löslichkeit, welche gelegentlich der folgenden Untersuchungen quantitativ bestimmt wurde, bereits hier näher einzugehen, will ich nur erwähnen, daß mit Antimonoxyd gesättigtes Wasser beim Behandeln mit gasförmigem Schwefelwasserstoff eine schwach gelbliche Farbe annimmt, die schon nach Eintritt weniger Blasen des Gases das Maximum der Intensität erreicht. Zusatz einer Alaunlösung bewirkt Opalisieren und nach längerem Stehen das Absitzen weniger roter Flocken von Antimontrisulfid. Der zur Erlangung konzentrierter Schwefelarsenlösungen eingeschlagene Weg, welcher darin bestand, daß eine wäßrige Arsenigsäurelösung abwechselnd mit Schwefelwasserstoff und mit neuen Mengen arseniger Säure beladen wurde, erwies sich zur Herstellung

*) Dies. Journ. [2], 25 (Jahrg. 1882) S. 431.

stärkerer Antimontrisulfidlösungen als viel zu mühselig und schließlich als ganz entbehrlich, da der Zufall lehrte, in welch anderer Richtung sich die gesuchten konzentrierten Flüssigkeiten mit weit größerer Leichtigkeit erhalten lassen.

Obwohl keine Notiz in den Annalen unserer Wissenschaft darauf hindeutet[1]), so wäre es doch wunderbar, wenn nicht auch andere Chemiker bereits die Beobachtung gemacht hätten, daß Brechweinsteinlösungen bei dem Versuche, sie mit Schwefelwasserstoff auszufällen, manchmal keinen Niederschlag geben, sondern sich nur tief rot färben. Die Analogie dieser Erscheinung mit der Gelbfärbung reiner Lösungen von arseniger Säure ließ sofort die Vermutung entstehen, daß hier Schwefelantimon in gelöster Form vorliege. Fast zur Gewißheit aber wurde die Vermutung, als auf Zusatz der Lösung eines indifferenten Salzes (von Magnesiumsulfat) sofortige Abscheidung des Trisulfides in gewöhnlicher Gestalt eintrat. Die tiefroten Lösungen enthalten nun in der Tat Antimontrisulfid als Kolloidsubstanz gelöst, wie vorgreifend bemerkt sein möge, um die weiteren Erörterungen zu erleichtern.

Zunächst galt es, die Bedingungen festzustellen, unter denen Brechweinsteinlösungen durch Schwefelwasserstoff nur gefärbt, nicht aber gefällt werden. Die mittelbare Ursache des verschiedenen Verhaltens konnte, da es sich um reine, von fremden Stoffen freie Lösungen handelte, nur in den relativen Quantitäten des gelösten Salzes, d. h. in der verschiedenen Konzentration gesucht und gefunden werden. Die demgemäß mit Flüssigkeiten verschiedenen Gehaltes systematisch angestellten Versuche, bei denen gasförmiger Schwefelwasserstoff verwendet wurde, führten zu folgenden Ergebnissen.

Lösungen, die im Liter mindestens 16—17 g Brechweinstein enthalten, deren Konzentration also nicht stärker als 1 : 60 ist, lassen beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff alles Antimon als unlösliches Sulfür ausfallen. Die etwas verdünntere Lösung von der Konzentration 1 : 80 verhält sich schon wesentlich anders; beim Eintritt der ersten Gasblasen zeigt sich Gelb- und alsbald Rotfärbung; weitere Zufuhr von Schwefelwasserstoff bewirkt Fällung von Schwefelantimon, nach dessen Absitzen die überstehende klare Flüssigkeit rotgelb gefärbt erscheint. Ähnlich verhalten sich noch stärker verdünnte Brechweinsteinlösungen; nur ist bemerkenswert, daß die Fällung um so später und spärlicher eintritt,

und daß die geklärte Flüssigkeit um so intensiver gefärbt ist, je weiter die Verdünnung fortgeschritten. In Lösungen von der Konzentration 1 : 200 an entstehen überhaupt keine Fällungen mehr; sie bleiben auch bei völliger Sättigung mit Schwefelwasserstoff klar, färben sich jedoch tiefrot. Im auffallenden Lichte erscheinen sie stark getrübt und teilen demnach mit den Schwefelarsenlösungen die Eigenschaft, stark zu fluoreszieren. Während also konzentriertere Brechweinsteinlösungen durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt werden, bleibt bei verdünnteren ein Teil des Antimonsulfüres gelöst; bei solchen aber, die weniger als 5 g des Salzes im Liter enthalten, erfolgt gar keine Fällung mehr, das entstehende Trisulfid bleibt vielmehr vollständig gelöst. Sehr erklärlich ist nach alledem auch, daß manche der Lösungen, aus denen durch gasförmigen Schwefelwasserstoff unlösliches Sulfür abgeschieden wird, auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nur Farbwandlung erleiden, weil dieses gleichzeitig verdünnend wirkt.

Ein analoges Verhalten zeigen die Lösungen anderer Antimonoxydsalze, welche alle von mehr oder minder weitgehender Verdünnung an nicht mehr gefällt, sondern nur gefärbt werden. Zu näherem Studium erschienen die Lösungen des weinsauren Antimonoxydes aus später zu erörternden Gründen besonders geeignet. Während frisch gefälltes wie auch bei niederer Temperatur getrocknetes Antimonoxydhydrat durch Weinsäure leicht gelöst werden kann, erfordert das durch Sublimation wasserfrei und chemisch rein erhaltene Antimonoxyd zu seiner Auflösung sehr anhaltendes Digerieren mit überschüssiger Weinsäure, so daß sich eine Lösung nicht in stöchiometrischem Verhältnis herstellen läßt. Die zu den folgenden Versuchen dienende Flüssigkeit enthielt im Liter 4,80 g Antimonoxyd nebst dem dreifachen Quantum Weinsäure. Der Antimonoxydgehalt war so bemessen, daß bei vollständigem Übergang des Oxydes in das Sulfid der Liter Lösung 5 g Antimontrisulfid enthalten mußte, die zu erwartende Sulfidlösung demnach eine Konzentration von 1 : 200 besaß. Wird nun die weinsaure Antimonoxydlösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so entsteht eine sehr tiefrote, beinahe blutrot zu nennende Flüssigkeit, die im durchfallenden Lichte vollkommen klar ist, im auffallenden aber undurchsichtig braunrot erscheint. Aus der ursprünglichen Antimon-

oxydlösung wurden alsdann durch entsprechende Verdünnung andere Lösungen von geringerem aber bekanntem Gehalte bereitet und ebenfalls mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Im Laufe dieser Versuche ergab sich zunächst das bemerkenswerte Faktum, daß die direkt bereitete Sulfidlösung von der Konzentration 1 : 300 in ihrem Äußeren der aus der 1 : 200-Lösung durch Verdünnung mit dem halben Volumen Wasser erhaltenen nicht völlig gleicht. Erstere ist etwas weniger tief gefärbt, fluoresziert minder stark und zeigt im reflektierten Lichte ein reineres Rot als letztere. Doch gilt die auch für die Schwefelarsenlösungen gefundene Regel, daß die durch Verdünnung konzentrierter Lösungen erhaltenen Flüssigkeiten mit den direkt bereiteten Lösungen gleichen Konzentrationsgrades nicht identisch sind, nur für die Schwefelantimonlösungen von höheren Gehalten. Eine Lösung von der Konzentration 1 : 400 gibt beim Verdünnen auf 1 : 600 und 1 : 800 Flüssigkeiten von ganz derselben Beschaffenheit wie direkt bereitete gleichen Gehaltes.

In dünnen Schichten lassen diese verhältnismäßig konzentrierten Lösungen deutlich erkennen, daß ihr Rot stark mit Gelb vermischt ist, und dasselbe zeigt sich auch, wenn man sie verdünnt. Je mehr der Gehalt der Antimonsulfürlösungen sinkt, um so mehr schwindet die Fluoreszenz und um so mehr wandelt sich die im durchfallenden Lichte zu beobachtende Farbe in hellere Töne, bei denen das Gelb mehr und mehr hervortritt. Bei der Schwierigkeit, Farben und ihre Übergänge durch Worte präzis zu schildern, mögen die folgenden Angaben nur ein ungefähr richtiges Bild vom Aussehen der Lösungen verschiedenen Gehaltes liefern. So ist die im Literkolben zu beobachtende Färbung einer Trisulfidlösung von der Konzentration:

1 : 400	etwa himbeerrot,
1 : 600	satt gelbrot,
1 : 1000	gelbrot, auch im Reagenzglas noch als gelb erscheinend,
1 : 10 000	gelb, verdünntem Eisenchlorid ähnlich und noch schwach fluoreszierend; im Reagenzglase licht weingelb,
1 : 100 000	sehr licht weingelb; im Reagenzglas ist die Färbung beim Längsdurchsehen noch sehr deutlich erkennbar,
1 : 1 000 000	nur noch im Literkolben als gelb erkennbar.

Die Schwefelantimonlösungen sind also auch bei starken Verdünnungen noch recht intensiv gefärbt, intensiver noch als die früher beschriebenen Lösungen des kolloiden Schwefelarsens.

Da das Auge die Abstufungen dieser Farben auch bei relativ kleinen Differenzen im Gehalte noch ziemlich sicher zu unterscheiden vermag, so lag der Gedanke nahe, die Bestimmung der höchst geringen Löslichkeit des Antimonoxydes in reinem Wasser derart zu versuchen, daß die mit dem Oxyde gesättigte Flüssigkeit mit gasförmigem Schwefelwasserstoff behandelt und alsdann mit Sulfidlösungen bekannten Gehaltes kolorimetrisch verglichen wurde. Zu dem Zwecke wurde sublimiertes Antimonoxyd fein zerrieben und in siedendes Wasser eingetragen, zeitweilig aber ein Pröbchen abfiltriert und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Schon nach etwa halbstündigem Sieden nahm die bei dieser Prüfung entstehende Trisulfidfärbung nicht mehr an Intensität zu, so daß nun das Wasser als mit Antimonoxyd gesättigt angesehen werden durfte. Nunmehr wurde ein Teil der kochenden Flüssigkeit rasch filtriert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, der Rest aber der Abkühlung überlassen und anderen Tages in gleicher Weise behandelt. Die Farbenvergleichung ergab eine Übereinstimmung der

bei 100° gesättigten Lösung mit einer solchen von der Konzentration . . . . 1 : 55000,

bei 15° gesättigten Lösung mit einer solchen von der Konzentration . . . . 1 : 8900,

woraus hervorgeht, daß sich 1 Teil Antimonoxyd in 64700 Teilen Wasser von 100° und in 10500 Teilen Wasser von 15° auflöst. Dieses Resultat wurde durch Titrieren des gelösten Oxydes mit $^1/_{1000}$ Jodlösung ziemlich befriedigend bestätigt, denn es erforderten je 25 ccm der

bei 100° gesättigten Lösung zur Oxydation 17,2 ccm Jodlösung, entsprechend . . . . 0,0025112 g Sb_2O_3,

bei 15° gesättigten Lösung zur Oxydation 2,8 ccm Jodlösung, entspr. 0,0004008 g Sb_2O_3,

woraus sich eine Löslichkeit von 1 : 61100 für Wasser von 100° und von 1 : 10000 für solches von 15° berechnet.

Es liegt in dieser Übereinstimmung der auf verschiedenem Wege erhaltenen Resultate zugleich die Garantie und der Beweis dafür, daß in den mit Schwefelwasserstoff behandelten Antimonoxydlösungen alles Antimon als Sulfür vorhanden ist, daß wir also in der Tat Antimontrisulfid in gelöster Form vor uns haben. Auch auf andere Weise läßt sich dieser Nachweis unschwer führen. So lassen die mit Schwefelwasserstoff gesättigten roten Lösungen — gleichviel ob der unvermeidliche Überschuß des Gases zuvor entfernt wurde oder nicht — auf Zusatz von gelösten Salzen sämtliches Antimon als unlösliches Sulfür niederfallen; die abfiltrierte wasserhelle Lösung ist dann ganz frei von Antimon. Auch binden Antimonoxydlösungen genau die zur Bildung des Sulfürs nötige Menge Schwefel. 100 ccm einer weinsauren Antimonoxydlösung mit genau 0,2 g Sb_2O_3 wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt und vom gelösten Gase durch Einleiten von Kohlensäure befreit. Dann wurde reines überschüssiges Ätzkali zugegeben, mittels Brom oxydiert und die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt. Zwei in solcher Weise ausgeführte Versuche ergaben:

0,4880 g $BaSO_4$ = 0,0664 g S
0,4920 g $BaSO_4$ = 0,0676 g S } statt 0,0657 (berechnet).

Die roten Lösungen enthalten das Antimontrisulfid als Kolloidsubstanz; sie schließen sich den gelben Lösungen des kolloiden Arsentrisulfids als verwandte und in jeder Beziehung analoge Erscheinung an. Bei dialytischer Behandlung verlieren sie die beigemengten Kristalloidstoffe, ohne ihr Äußeres zu verändern. Sie lassen sich, wenn die Menge der mitgelösten Stoffe gering ist, ohne Zersetzung kochen; doch sind insbesondere die weinsäurehaltigen Lösungen auch bei hohem Säuregehalte in höherer Temperatur beständig, was mit der geringen Fällungsenergie der Weinsäure (s. u.) zusammenhängt und diese Säure zur Erzeugung haltbarer Trisulfidlösungen besonders geeignet erscheinen läßt. Das für viele gelöste Kolloidkörper charakteristische Bestreben, schon freiwillig in den gewöhnlichen unlöslichen Zustand überzugehen, scheint dem kolloidgelösten Schwefelantimon nur in geringem, jedenfalls aber in schwächerem Grade innezuwohnen als dem kolloidgelösten Schwefelarsen. Der allmähliche Zerfall in engen vertikalen Röhren, der bei den

im übrigen recht beständigen Arsentrisulfidlösungen eintritt, konnte bei den Lösungen des Schwefelantimons nicht wahrgenommen werden. Auch ist auffällig, daß genügend verdünnte Antimonoxydlösungen beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff kaum Spuren unlöslichen Sulfürs geben, während in reinen Arsenigsäurelösungen von entsprechender Konzentration zwar auch nur geringe, aber doch merkbarere Mengen der gewöhnlichen Modifikation entstehen.

Gleich anderen Kolloidsubstanzen ist das gelöste Antimontrisulfid völlig geschmaklos. Beim Verdunsten trocknen die roten Lösungen zu braunrotem Firnis wasserhaltigen Sulfids ein. Zu einer sicheren Wasserbestimmung desselben bin ich bis jetzt noch nicht gelangt, da das durch längeres Dialysieren gereinigte Sulfür sich schließlich als immer noch etwas weinsäurehaltig erwies. Die bereits von Graham beobachtete Schwierigkeit, Kolloidsubstanzen vollständig von diffusiblen Bestandteilen zu befreien, scheint sich demnach auch hier zu zeigen.

Daß das kolloidgelöste Schwefelantimon bei Gegenwart fremder gelöster Stoffe nicht beständig ist, daß die roten Flüssigkeiten auf Zusatz von Säuren und Salzlösungen trübe werden und unlösliches Sulfür fallen lassen, entspricht ganz seiner Natur als Kolloidsubstanz, und insbesondere gleicht es in dieser Beziehung fast vollständig dem löslichen Arsensulfür. Sehr gut wird übrigens die Empfindlichkeit der kolloiden Lösungen beider Schwefelverbindungen dadurch gekennzeichnet, daß sie sich durch Filtrierpapier, das nicht durch Auswaschen sorgfältig von allen wasserlöslichen Stoffen befreit worden ist, kaum filtrieren lassen. Offenbar tritt dann augenblickliche Fällung der in das Papier eindringenden Lösung und damit Verstopfen der Poren ein.

Die früheren ausführlichen Mitteilungen über die Ausfällung des kolloiden Schwefelarsens durch lösliche Körper verschiedener Art erstreckten sich nicht bloß auf Angaben darüber, welche Stoffe sich indifferent gegen die kolloide Lösung verhalten und welche sie zerstören, es waren vielmehr auch die quantitativen Unterschiede in der Wirkungsfähigkeit der fällenden Stoffe dadurch fixiert worden, daß für viele derselben die Grenzverdünnungen angegeben waren, bei denen sie gegen die Kolloidsubstanz unwirksam zu werden beginnen. Die „Fällungsenergien" aber sind jenen Ver-

dünnungsgraden direkt proportional. Auf die an genannter Stelle niedergelegten eingehenden Erörterungen darf wohl hier einfach verwiesen werden; sie gelten in jeder Beziehung auch für das kolloide Trisulfid des Antimons. Auch für dieses wurden die Grenzverdünnungen mehrerer Stoffe, besonders aber solcher ermittelt, die bereits beim kolloiden Arsensulfür Berücksichtigung gefunden hatten. Für die folgenden Stoffe wurden nach der dort beschriebenen Methode die nachstehenden Verdünnungsgrade als Grenzen der fällenden Wirkung gefunden:

Salzsäure	1 : 270	Magnesiumchlorid	1 : 5800
Schwefelsäure	1 : 140	Kobaltchlorid	1 : 3200
Oxalsäure	1 : 45	Eisenchlorid	1 : 2500
Kaliumsulfat	1 : 65	Kaliumnitrat	1 : 75
Ammoniumsulfat	1 : 180	Bariumnitrat	1 : 1250
Magnesiumsulfat	1 : 1720	Kaliumaluminiumalaun	1 : 35000
Mangansulfat	1 : 2060	Kaliumeisenalaun	1 : 800
Natriumchlorid	1 : 135	Kaliumchromalaun	1 : 40000
Bariumchlorid	1 : 2050	Brechweinstein	1 : 18

Konzentrierte Weinsäurelösung gibt mit ein paar Tropfen roter Schwefelantimonlösung ein klares Gemisch, das indes rasch trübe wird; die Grenzverdünnung fällt also hier mit der höchsten Konzentration zusammen. Erhitzen bewirkt sofortige Fällung. Dasselbe gilt von konzentrierter Rohrzucker- und Borsäurelösung sowie von Eisessig. Konzentrierte Lösungen von Chloralhydrat, Salizylsäure und arseniger Säure, Alkohol, Kohlensäure usw. zerstören dagegen die Kolloidsubstanz weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur. Zeigt sich schon im indifferenten Verhalten dieser Substanzen bemerkenswerte Übereinstimmung mit dem kolloiden Arsensulfür, so tritt dieselbe noch deutlicher hervor, wenn man die hier wie dort ermittelten Fällungsenergien der wirksamen Stoffe miteinander vergleicht. Nur liegen die Verdünnungen, bei denen die Salze und Säuren das kolloide Antimonsulfür eben noch niederzuschlagen vermögen, ausnahmslos tiefer als die für die Arsenverbindung ermittelten, was gleichfalls für die bereits früher hervorgehobene größere Beständigkeit des ersten spricht. Auch bei ihm aber begegnen wir denselben Beziehungen zwischen der Größe der Fällungsenergien und der chemischen Natur der verschiedenen Substanzen und namentlich der Salze, wie sie bereits für das kolloide Schwefelarsen konstatiert wurden. Auch hier erweisen sich

die Alkalisalze als mit der geringsten fällenden Energie begabt; bei weit größeren Verdünnungen noch wirken die Salze bivalenter Metalle zerstörend auf das Kolloid, und das Maximum der Wirkungsfähigkeit findet sich bei den Salzen dreiwertiger Metalle. Nur die Eisenoxydsalze machen von dieser Regel eine Ausnahme, die sich vielleicht auf eine nebenläufige chemische Einwirkung (Reduktion) wird zurückführen lassen. Jene Beziehungen gewinnen somit ein erhöhtes Interesse, und das Bedürfnis nach ihrer weiteren Aufhellung wird um so reger, als es sich hier um eine Erscheinung von allgemeinerer Bedeutung zu handeln scheint.

Auf die fällende Wirkung gelöster Stoffe ist nun auch die Erscheinung zurückzuführen, daß nur aus konzentrierteren Brechweinsteinlösungen durch Schwefelwasserstoff unlösliches Sulfür abgeschieden wird. Denn das bei der Reaktion freiwerdende weinsaure Kalium vermag gleich anderen Salzen den kolloiden Zustand des Schwefelantimons nur dann zu vernichten, wenn es nicht zu stark verdünnt ist. Je mehr Wasser zugegen ist, um so mehr wird die Fällungsenergie des Salzes herabgestimmt, bis sie schließlich gleich Null wird und das Antimonsulfür vollständig in Lösung bleibt. Übrigens dürfte beim Beginn der Reaktion auch das noch intakte Antimonylsalz selbst als den kolloidalen Zustand störend in Frage kommen. Jedenfalls aber wird man durch die eigentümliche Verschiedenheit im Verhalten von Antimonoxydlösungen verschiedener Konzentration gegen Schwefelwasserstoff ungezwungen zu dem Schlusse geführt, *daß das Antimontrisulfid zunächst immer in kolloider Modifikation entstehe;* es gelange demnach immer in löslicher Form zur Erscheinung, wenn keine Stoffe zugegen sind, die unter den obwaltenden Konzentrationsverhältnissen störend wirken können; *das Ausfallen unlöslichen Sulfüres aber sei eine sekundäre Erscheinung*, veranlaßt durch die Einwirkung fremder gelöster Stoffe auf die nur durch geringe Kraft in Lösung gehaltene Kolloidsubstanz. Ganz dasselbe dürfte von der Entstehung unlöslichen oder kolloidgelösten Arsensulfüres gelten. Da sich die arsenige Säure schon in reinem Wasser verhältnismäßig reichlich auflöst und da bei seiner Umsetzung mit Schwefelwasserstoff kein Produkt entsteht, das fällend wirken könnte, so vollzieht sich in der wäßrigen Lösung die Bildung des Sulfüres, ohne daß ein Niederschlag entsteht. Aus salzsaurer

Lösung dagegen fällt sofort gelbes Trisulfid nieder, weil die Säure momentane Umwandlung in die unlösliche Modifikation bewirkt.

Höchst wahrscheinlich trifft die für die beiden Sulfüre ausgesprochene Vermutung, der kolloide lösliche Zustand sei für die in Lösungen entstehenden Stoffe der primäre, der unlösliche aber gehe erst durch die gleichzeitig vorhandenen oder im Verlaufe der Reaktion sich bildenden fremden Körper aus diesem hervor, auch für andere Substanzen zu, die uns zwar zumeist in unlöslicher Form entgegentreten, die jedoch unter Umständen gleichfalls in kolloidgelöstem Zustande erhalten werden können. Insbesondere erinnern die bei der Bildung des Ferrocyankupfers zu beobachtenden Erscheinungen an die Verhältnisse, unter denen Antimonsulfür bald unlöslich, bald kolloid gelöst auftritt. Ferrocyankalium fällt aus Kupfervitriollösungen diese Verbindung als rötlichbraunen gallertartigen völlig unlöslichen Niederschlag. Reagieren jedoch die beiden Salze in so starker Verdünnung aufeinander, daß ein jedes in mindestens der 2000- bis 8000fachen Menge Wasser gelöst ist, so entsteht kein Niederschlag, sondern nur eine weinrote [2]) Färbung der Flüssigkeit. Letztere enthält das Ferrocyankupfer in kolloidem Zustande gelöst und läßt sich durch Dialysieren vom gleichzeitig gebildeten Kaliumsalze befreien. Daß so starke Verdünnungen notwendig sind, um Ferrcoyankupfer als löslichen Körper zu erhalten, harmoniert mit der an reinen Lösungen der Kolloidsubstanz gemachten Erfahrung, daß bereits sehr kleine Mengen fremdartiger Stoffe dieselbe pektös machen *). Die Bildung löslichen [3]) Kieselsäurehydrates beim Zersetzen gelöster (zum Teil auch fester) Silikate durch Säuren und das später eintretende Gelatinieren infolge teilweisen Überganges in die unlösliche Modifikation ist ein besonders beachtenswerter Beleg für die Behauptung, daß die des kolloiden Zustandes fähigen Körper zunächst als Kolloide frei werden, wenn sie auf nassem Wege entstehen, und daß der unlösliche Zustand auf einen sekundären Vorgang zurückzuführen sei. Daß man bei letzterem nicht immer nur an die fällende Tätigkeit gelöster Stoffe zu denken hat, geht schon daraus hervor, daß vielen Kolloidsubstanzen die Neigung zur freiwilligen Umwandlung inne-

*) Graham, Ann. Chem. Pharm. 121, 48.

wohnt, infolge deren selbst völlig reine Lösungen in früherer oder späterer Zeit sich „zersetzen“, gelatinieren oder wie immer man diese Erscheinungen bezeichnen möge. Diese Unbeständigkeit dürfte es verschulden, daß einige der auch in kolloidem Zustande bekannten Stoffe bisher nur auf Umwegen in löslicher Form erhalten werden konnten, und daß sie bei dem gewöhnlichen Verfahren ihrer Abscheidung nur in der unlöslichen Gestalt auftreten. Fehlt darum auch für sie noch die Andeutung dafür, daß sie in den ersten Phasen ihrer Entstehung aus wäßriger Lösung Kolloide sind, so darf doch die Möglichkeit nicht bestritten werden, sie durch geeignete Abänderung der bisher ungünstigen Verhältnisse auch auf direktem Wege als Kolloidsubstanzen zu erhalten. Für Ferrocyankupfer und das Kieselsäurehydrat, wie auch für die Trisulfüre des Arsens und Antimons sind die einzuhaltenden Bedingungen bekannt, und auch die Hydrate des Eisenoxydes und der Tonerde können durch geeignete Behandlung ihrer Lösungen direkt als Kolloide isoliert werden; insbesondere sei noch daran erinnert, daß die bei allmählichem Zusatz von freiem oder kohlensaurem Alkali zu Eisenoxydsalzen anfangs erscheinende tiefrote Färbung höchst wahrscheinlich von kolloid gelöstem Oxydhydrat herrührt.

Zweifellos wird es gelingen, im Laufe der Zeit noch andere gegenwärtig nur in unlöslicher Form bekannte unorganische Körper in den löslichen Kolloidalzustand überzuführen. Die mühelose Auffindung der löslichen Zustände des Arsen- und Antimonsulfüres ermutigt gewiß zu weiterem Suchen. Besondere Beachtung dürften hierbei die Erscheinungen beanspruchen, daß an Stelle der erwarteten Abscheidung eines unlöslichen Körpers Färbung oder Farbwandlung eintritt, gleichviel ob diese dauernd ist oder der Fällung flüchtig vorausgeht.

Vorläufig sei bereits jetzt und noch vor Abschluß der im Gange befindlichen Untersuchungen mitgeteilt, daß Lösungen der selenigen Säure unter ganz bestimmten Verhältnissen mit schwefliger Säure tiefrote Flüssigkeiten geben, die auf Zusatz von Salzen aller Art unlösliches Selen abscheiden. Es scheint demnach auch das Selen fähig zu sein, in kolloiden Modifikationen zu existieren.

Freiberg i. S., Laboratorium der Bergakademie.

Anmerkungen.

[1]) Hierzu bemerkt The Svedberg (Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe S. 291): „Wie ich bemerkt habe, war diese Erscheinung schon Heyer 1785 bekannt. In seiner Abhandlung ‚Verhältnis der gemeinen Schwefelleber mit den Metallauflösungen' (Crells chem. Ann. 1785 II, 498—499 [1785]) sagt er, daß ‚Spießglaswein' mit ‚gemeiner Schwefelleber' dunkelpomeranzenfarbig wird." (Justus Christian Heinrich Heyer, geb. 1746 in Halberstadt, Apotheker in Braunschweig, gest. daselbst 1821, Verfasser einiger hauptsächlich mineralchemischer Arbeiten.)

[2]) Diese Beschreibung muß sich auf die höchste Verdünnung beziehen, denn beim Vermischen gleicher Volumina von Lösungen, die 0,7 g $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$ bzw. $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ per Liter enthalten, also einen Teil des kristallisierten Sulfats in 1430 Teilen Wasser oder einen Teil des wasserfreien in 2222 Teilen, erhält man Sole, die in einer Schichtdicke von 3—4 cm tief rotbraun gefärbt und ganz haltbar sind.

[3]) Unter „löslichem" Kieselsäurehydrat ist hier natürlich kolloidgelöstes zu verstehen. Die Behauptung, „daß die des kolloiden Zustandes fähigen Körper zunächst als Kolloide frei werden", trifft bei der Kieselsäure insofern nicht zu, als im ersten Stadium der Dialyse merkliche Mengen Kieselsäure in das Außenwasser gelangen und daher, wenn man die Dialysierbarkeit als Kriterium annimmt, zuerst in wahrer und nicht in kolloider Lösung erscheinen.

Über das Verhalten von seleniger zu schwefliger Säure.

Von **Hans Schulze.**

(J. f. prakt. Chem. [2], 32, 390 [1885].)

Die Reduktion der selenigen Säure zu Selen durch schweflige Säure vollzieht sich gemäß allgemein verbreiteter Ansicht nur bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure. Diese Meinung scheint zuerst von H. Rose ausgesprochen worden zu sein, und zwar lautet der betreffende Passus *):

„Das beste Fällungsmittel des Selens, wenn es als selenige Säure aufgelöst ist, ist die schweflige Säure. Bei dieser Fällung ist indessen zu bemerken, daß in einer Lösung von reiner seleniger Säure durch schweflige Säure gar kein Selen reduziert wird, auch nicht beim Erhitzen. Erst nach dem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure beginnt die Reduktion durch schweflige Säure."

Angesichts dessen war es mir eine sehr auffällige Beobachtung, als ich gelegentlich bei der Vermischung rein wäßriger Lösung von seleniger und von schwefliger Säure bemerkte, daß die Flüssigkeit eine rote Farbe annahm, sich mehr und mehr und endlich bis zur Undurchsichtigkeit verdunkelte, und daß sich schließlich eine reichliche Menge von Selen als roter Niederschlag abschied. Es gelang mir nicht ohne weiteres, die Reaktion wiederholt hervorzurufen. Die Mischung beider Lösungen blieb meistens anscheinend unverändert; bei einigen Versuchen färbte sie sich mehr oder weniger satt gelb, wohl auch rotgelb bis gelbrot, ohne daß ich indes vermocht hätte, die Reaktion in der beim ersten Male beobachteten ckarakteristischen Weise hervorzurufen.

Da zu all diesen Versuchen dieselben Lösungen dienten, so konnte die Ursache der auffälligen Verschiedenheiten im Verhalten der Mischungen nur in den wechselnden Mengenverhältnissen gesucht werden, in denen schweflige Säure und selenige Säure zufälligerweise zusammentrafen.

Für eine weitere Verfolgung der Reaktion war es notwendig, Lösungen von bekanntem Gehalte zu verwenden, um durch eine Reihe höchst einfacher aber systematisch

*) Rose, Pogg. Ann. 113, S. 472.

durchgeführter Versuche zu erfahren, in welchem Sinne das Quantitätsverhältnis zwischen seleniger und schwefliger Säure die Reduktion beeinflußt und bedingt.

Die Lösung der ersteren enthielt im Kubikzentimeter . . . . 0,040 g SeO_2 (1 g in 25 ccm[8])

und

die Lösung der schwefligen Säure im Kubikzentimeter . . . . 0,047 g SO_2

Bei Anwendung wechselnder Quantitäten dieser Lösungen wurden folgende Resultate gewonnen:

SO_2-Lösg. ccm	SeO_2-Lösg. ccm	Verhalten der Mischungen (im Probierzylinder)
10	0,1	Keine Veränderung } nach 24 Stunden noch ganz unverändert.
10	1	Keine Veränderung }
10	2	Spuren von Gelbfärbung }
10	3	Spuren von Gelbfärbung; nach 24 Stunden zeigt die Mischung grüne Fluoreszenz, die von höchst geringen Mengen fein verteilten Selens herrührt.
10	4	Schwache Gelbfärbung; nach 24 Stunden Abscheidung von wenig Selen am Boden und an den Wandungen, letztere in Form eines zarten spiegelnden Häutchens bedeckend.
10	5	Gelbfärbung; binnen 30 Minuten Abscheidung fein verteilten Selens, welches der Flüssigkeit grüne Fluoreszenz erteilt; nach 24 Stunden ähnliche Erscheinungen wie bei 10:1, nur stärker auftretend.
10	7	Die Mischung nimmt eine rotgelbe Färbung an; nach 24 Stunden haben sich blutrot durchsichtige Selenhäute an den Wandungen abgelagert.
10	10	Die Mischung färbt sich in raschen Übergängen gelb, rotgelb, gelbrot, columbinrot, blutrot, und wird binnen 2 Minuten trübe und undurchsichtig; nach 24 Stunden hat sich in der wieder gelbrot gewordenen Flüssigkeit eine reichliche Menge Selen abgeschieden. Die filtrierte Lösung gibt beim Erhitzen mit Salzsäure und schwefliger Säure noch eine leichte Selenfällung.
8	10	Tiefrote Färbung der Lösung; nach 24 Stunden wie 10:7.
4	10	Rotgelbe Färbung der Lösung; nach 24 Stunden etwa wie 10:7, nur etwas schwächer.
2	10	Spuren von Gelbfärbung; weiteres Verhalten etwa wie 10:3.
1	10	Anfangs keine Veränderung; nach 24 Stunden leichte rötliche Trübung.

Die in der Tabelle niedergelegten Beobachtungen bestätigen zunächst, daß schweflige Säure in der Tat auch bei Abwesenheit von Chlorwasserstoffsäure Selendioxyd zu reduzieren vermag. Sie lehren ferner, daß es dabei keineswegs gleichgültig ist, in welchem Mengenverhältnis beide Stoffe zusammentreffen, daß vielmehr ein gewisses Verhältnis existiert, bei dessen Einhaltung der Reduktionsprozeß sich fast oder ganz vollständig vollzieht, während bei jeder Abweichung nach der einen oder der anderen Seite, d. h. bei einem Vorwalten der einen oder der anderen Verbindung die Reduktion unvollständig ist oder ganz ausbleibt. Endlich machen es die Färbungserscheinungen, die in den gemischten Lösungen auftreten, höchst wahrscheinlich, daß für das an sich unlösliche Selen ebenso ein wasserlöslicher Zustand existiert wie für Eisenhydroxyd, Kieselsäure, Arsentrisulfid und andere für gewöhnlich unlösliche Körper, die unter gewissen Verhältnissen kolloide Lösungen zu bilden vermögen.

Die zu den Orientierungsversuchen dienenden Lösungen von schwefliger und seleniger Säure hatten zufällig eine solche Konzentration, daß beim Vermischen gleicher Volumina die tiefgreifendste Reaktion eintrat. Dieses Verhältnis entspricht der Einwirkung von

0,0470 Gewichtsteilen SO_2 auf 0,0400 Gewichtsteile SeO_2, d. h. einem Molekularverhältnis von 0,735 : 0,361 oder von 2,04 : 1.

Die Reduktion von seleniger Säure durch schweflige Säure vollzieht sich demnach auch in rein wäßriger Lösung, wenn beide Stoffe im Molekularverhältnis von 2 : 1 aufeinander einwirken, d. h. wenn die zur Reduktion der selenigen Säure theoretisch nötige Menge von schwefliger Säure weder über- noch unterschritten ist; denn der Reduktionsvorgang findet seinen Ausdruck bekanntlich in der Gleichung:

$$2\,SO_2 + SeO_2 + 2\,H_2O = Se + 2\,H_2SO_4.$$

Vielfache weitere Versuche mit Lösungen verschiedener Konzentration führten zu dem Resultate, daß bei sorgfältiger Einhaltung jenes molekularen Verhältnisses die Reduktion des Selens in der Tat eine vollständige ist, während bei auch nur geringen Abweichungen Anteile von Selen in Lösung bleiben. Ferner wurde die Beobachtung gemacht, daß selbst bei genauester Bemessung der relativen Quantitäten die Fällung dann leicht *unvollständig* bleibt, wenn beide Lösungen *allmählich*,

und zwar so vermischt werden, daß im Anfang die eine von beiden längere Zeit vorwaltet. Endlich ergab sich auch noch, daß die *Konzentration* der Flüssigkeiten die *Geschwindigkeit* der Reaktion wesentlich beeinflußt, und zwar derart, daß die oben geschilderten Färbungsübergänge sich um so langsamer vollziehen, je stärker die Lösungen verdünnt sind.

Thermochemische Verhältnisse.

Die Reduktion von seleniger Säure durch schweflige Säure ist ein Prozeß, der mit fühlbarer Wärmeentwicklung verknüpft ist. Beim Vermischen von 10 ccm der einen mit 10 ccm der anderen Lösung (obiger Konzentration) stieg die Temperatur von 11,5° auf 22°, während 5 ccm einer konzentrierteren Selenigsäurelösung, die 1 g SeO_2 enthielten, sich mit der stöchiometrisch notwendigen Menge Schwefligsäurelösung von 14° auf 28° erhitzten (vergl. auch folgendes Kapitel). Ich muß mich mit der einfachen Konstatierung der Wärmeentbindung begnügen, ohne kalorimetrische Werte beifügen zu können.

Übrigens gestatten die bis jetzt veröffentlichten thermochemischen Daten sehr wohl eine *Berechnung* der Wärmemenge, die bei der Reduktion der selenigen Säure frei wird.

J. Thomsen hat durch Zersetzung des der selenigen Säure entsprechenden Chlorides mittels Wassers, wie auch durch Reduktion einer salzsauren Selenigsäurelösung mittels Natriumsulfhydrates die Bildungswärme der selenigen Säure in wäßriger Lösung (Se, O_2, aq) zu 56,160 cal. und die Oxydationswärme gelöster schwefliger Säure (SO_2 aq, O) zu 63,630 cal. ermittelt. Demgemäß ist der thermische Effekt der Reaktion:

$$2\,SO_2 + SeO_2 + 2\,H_2O = Se + 2\,H_2SO_4$$
$$= 2\,(SO_2aq, O) - (Se_1O_2, aq) = +\ 71{,}100 \text{ cal.}$$

Einer so bedeutenden Wärmeentbindung entspricht es denn auch, daß der Prozeß unmittelbar verläuft und zu seiner Einleitung keiner fremden Energie bedarf.

Aber auch für die eventuelle Reaktion zwischen den wasserfreien Verbindungen berechnet sich ein positiver Effekt. Unter Berücksichtigung der negativen Lösungswärme der selenigen Säure im Betrage von — 918 cal. hat Thomsen die Bildungswärme der wasserfreien Verbindung (Se, O_2) zu

57,079 cal. berechnet und ferner die Oxydationswärme wasserfreier schwefliger Säure zu (flüssigem) Schwefelsäureanhydrid (SO_2, O) zu 32,160 cal. bestimmt, woraus sich für die Reaktion $2\,SO_2 + SeO_2 = Se + 2\,SO_3$ ein Effekt von ca. + 7241 cal. berechnet (der nur um die Verdampfungswärme des Schwefelsäureanhydrides zu hoch ist). Indes zeigt der Versuch, daß sich wasserfreie selenige Säure durch wasserfreie schweflige Säure bei keiner Temperatur reduzieren läßt; man kann erstere in einem Strome von schwefliger Säure ohne Veränderung sublimieren, und nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit wird sie gerötet. — Es ist wohl nicht unwahrscheinlich, daß die für den Eintritt der Reaktion nötige Temperatur höher als die Dissoziationstemperatur des Schwefelsäureanhydrides liegt.

Selenigsäurelösungen und gasförmige schweflige Säure.

Wenn man zur Reduktion von gelöster seleniger Säure gasförmige schweflige Säure verwendet, wenn also die letztere als Gasstrom in Selenigsäurelösungen eintritt, so ist die Reaktionswärme noch beträchtlicher als bei Vermischung der Lösungen. Sie übersteigt jenen Wert um den Betrag der Lösungswärme der schwefligen Säure, d. h. um ca. 2,7700 cal., und ergibt sich, da $(SO_2, O, aq) = 71,330$ cal., zu + 86,500 cal.

Konzentriertere Lösungen von seleniger Säure werden in der Tat durch gasförmige schweflige Säure sehr leicht und unter bedeutender Wärmeentbindung reduziert, die um so fühlbarer wird, als sich die entwickelte Wärme nur auf ein kleines Quantum Lösung verteilt. Beim Einleiten von schwefliger Säure in 10 ccm einer Auflösung von 2 g seleniger Säure stieg die Temperatur unter Ausfällung des Selens von 14° auf 96°. Eine verdünntere Lösung von 1 g seleniger Säure zu 20 ccm erhitzte sich von 17° auf 50°; sie färbte sich dabei in raschen Übergängen gelb, gelbrot, blutrot und wurde alsdann trübe. Verdünnte man die eben trüb gewordene Flüssigkeit sofort, so resultierte eine klare, tiefrote Lösung, während sich bei fortgesetztem Einleiten des Gases dunkles Selen absetzte und die Flüssigkeit alsdann auf Wasserzusatz nicht mehr klar wurde. Jene Farbübergänge vollziehen sich um so langsamer, je verdünnter die Auflösungen der selenigen Säure sind. Eine Auflösung von 1 g in 150 ccm Wasser wird nur noch gelb, nicht mehr rot

gefärbt, und bei einer Verdünnung von 200 Teilen Wasser auf 1 Teil seleniger Säure scheint die Grenze zu liegen, oberhalb welcher die schweflige Säure wirkungslos bleibt. Solche verdünnte und mit schwefliger Säure beladene Lösungen pflegen allmählich und besonders im Sonnenlichte kleine Mengen von Selen, und zwar in Form feiner schwebender Teilchen oder auch in Form rot durchsichtiger spiegelnder Häutchen abzuscheiden, welche die belichteten Glaswandungen belegen.

Im Gegensatze zu den kalten Lösungen werden heiße Auflösungen der selenigen Säure auch noch bei sehr starker Verdünnung durch gasförmige schweflige Säure ausgefällt. Die Färbungserscheinungen treten in ihnen nur ganz flüchtig vorübergehend auf und machen rasch der Abscheidung unlöslichen Selens Platz.

Es ist bemerkenswert, daß gasförmige schweflige Säure die Selenigsäurelösungen selten ganz vollständig ausfällt, gleichviel ob sie konzentriert oder verdünnt sind.

Selen in kolloidaler Lösung.

Wir kennen eine Menge chemischer Reaktionen, bei denen an Stelle eines erwarteten Niederschlages nur eine Färbung der Flüssigkeit bemerkbar wird, sobald letztere stark verdünnt ist oder auch wenig von fremden gelösten Stoffen, wie insbesondere von anorganischen Salzen und Säuren enthält. Die bisher gewonnenen Erfahrungen weisen uns in solchen Fällen mit ziemlicher Bestimmtheit darauf hin, daß die betreffenden für gewöhnlich unlöslichen Körper sich vorübergehend oder dauernd in einem kolloidallöslichen Zustand befinden. Es lag darum die Vermutung sehr nahe, daß auch die bei der Reduktion von seleniger Säure durch schweflige Säure in rein wäßriger Lösung auftretenden Färbungen von der Bildung einer kolloiden Lösung, und zwar von dem Auftreten kolloidgelösten Selens herrühren möchten. Diese Vermutung hat sich in der Tat bestätigt; und mehr noch — es hat sich sogar ergeben, daß auch das als *Niederschlag* abgeschiedene Selen geraume Zeit hindurch *Wasserlöslichkeit* besitzt.

Wenn man Lösungen von schwefliger und von seleniger Säure *genau* in dem für die Reduktion notwendigen stöchiometrischen Verhältnisse vermischt, so vollziehen sich die

Farbewandlungen von gelb in rotgelb, gelbrot und blutrot ungemein rasch, und aus der alsdann undurchsichtig werdenden Flüssigkeit scheidet sich binnen kurzem ein dunkelroter Niederschlag, währenddem die Lösung wieder durchsichtig wird, aber tiefrot gefärbt bleibt. Der Niederschlag besteht aus wasserlöslichem Selen[1]), das zur Abscheidung gelangt, weil die Menge des vorhandenen Wassers zu seiner Auflösung nicht genügt. Dieser Selenniederschag bleibt darum aus, wenn die verwendeten Lösungen verdünnt sind. Er löst sich auf Zusatz von Wasser volkommen zur klaren roten Flüssigkeit auf. Die eigentümliche neue Modifikation des Selens bewahrt ihre Wasserlöslichkeit einige Zeit hindurch, geht aber unter allen Umständen allmählich in den unlöslichen Zustand über. Der Einfluß der Belichtung auf diesen Übergang ist ganz unverkennbar. Das im Dunkeln erzeugte und im Dunkeln unter der Flüssigkeit aufbewahrte Selen löst sich nach noch viel längerer Zeit (oft noch nach 24 Stunden) in einem Überschuß von Wasser auf als das dem zerstreuten oder gar dem direkten Sonnenlichte ausgesetzte Selen.

Auch die in roten Lösungen selbst verhalten sich verschieden, je nachdem sie belichtet werden oder nicht. Im zerstreuten oder direkten Sonnenlichte setzen sie an den Wandungen, und zwar am stärksten an der am meisten belichteten Seite, die bereits oben mehrmals erwähnten spiegelnden Häutchen rot durchsichtigen Selens ab, während im Dunkeln sich viel unbedeutendere Mengen von Selen in feinen Partikeln niederschlagen.

Die roten Lösungen wurden dialysiert, und es gelang dabei sehr leicht, neutrale Flüssigkeiten zu gewinnen, die als einzigen gelösten Bestandteil Selen enthalten. Sie sind den kolloiden Antimontrisulfidlösungen außerordentlich ähnlich. Auch sie besitzen im durchfallenden Lichte rote Farbe und erscheinen im auffallenden Lichte rotbraun und undurchsichtig. Es scheint in der Tat, daß die Fluoreszenz eine allen farbigen kolloidalen Lösungen zukommende Eigenschaft ist.

Das kolloidal gelöste Selen hat starkes Färbungsvermögen. Lösungen von 1 Teil Selen in 10000 Teilen Wasser erscheinen im Probierzylinder noch rotgelb und zeigen die Fluoreszenz mit voller Deutlichkeit.

Werden die roten kolloiden Lösungen über Schwefel-

säure bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet, so erhält man das Selen in Form eines glänzenden Firnis, der — auf Glas erzeugt — das Licht mit roter Farbe durchläßt. Beim Eindampfen der Lösungen im Wasserbad erhält man es in der gewöhnlichen eisengrauen Modifikation, wie sie sich durch Fällung einer erhitzten salzsauren Selenigsäurelösung mittels schwefliger Säure bildet. Die Selenlösungen lassen sich kochen ohne verändert zu werden, dagegen werden sie ihrem kolloiden Charakter entsprechend durch Säuren und Salze gefällt.

Das Selen ist das erste Element, das bis jetzt in kolloidal löslicher Form erhalten wurde[2]). Doch ist kaum zu bezweifeln, daß es bald gelingen wird, auch andere Elemente in diesen Zustand überzuführen. Trotz entgegenstehender Beobachtungen möchte ich an der Meinung festhalten, daß der aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff erhaltene Schwefel unter gewissen Umständen kolloidal gelöst erscheint. Ferner liegen Anzeichen dafür vor, daß selbst das Platin in diesen eigentümlichen Zustand einzugehen vermag. Herr Prof. Dr. Winkler in Freiberg teilte mir seinerzeit mit, es komme beim Auswaschen des durch ameisensaures Natrium erhaltenen Platinschwarzes häufig vor, daß nach vollständiger Entfernung der löslichen Salze das Platin „durchzulaufen" beginne und daß man bei fortgesetztem Auswaschen schließlich eine schwarze Flüssigkeit erhalte, aus der sich das Platin selbst bei langem Stehen nicht absetze. Es wäre dies derselbe Weg zur Überführung einer Substanz in kolloide Lösung, wie der von Spring*) zur Bereitung der kolloiden Schwefelkupferlösung eingeschlagene[3]). Erscheinungen, die der oben geschilderten analog sind, lassen sich bekanntlich recht häufig beobachten und verdienen mehr, als dies bisher geschehen, beachtet und daraufhin untersucht zu werden, ob bei ihnen die Bildung kolloider Lösungen eine Rolle spielt. Ich habe jene selbe Erscheinung beim Auswaschen von metallischem Wolfram wahrgenommen, das ich durch Schmelzen von Cyankalium mit Wolframsäure erhalten hatte, und erhielt schließlich eine tiefschwarze, unter dem Mikroskop homogene Flüssigkeit, die über Schwefel-

---

*) Spring, Ber. Berl. chem. Ges. 16. 1142.

säure zu einem Firnis eintrocknete und auf Zusatz von Kochsalzlösung pulveriges Wolfram abschied.

Einwirkung von schwefliger auf selenige Säure bei Abweichung vom Molekularverhältnisse 2:1.

So interessant die Tatsache ist, daß schweflige Säure und selenige Säure auch in rein wäßriger Lösung aufeinander einwirken, sobald nur das molekulare Verhältnis von 2:1 obwaltet, so genügen doch die bisherigen Versuche noch nicht zur Aufklärung der Ursache dieser so ganz ohne Analogie dastehenden Erscheinung. Ich will es unterlassen, von den in mannigfacher Richtung, aber erfolglos angestellten Versuchen zur Lösung der Frage zu berichten und mich auf Wiedergabe derjenigen beschränken, die schließlich zur Erkenntnis des wahren Sachverhaltes führten.

Dieselben sollten zur Ermittelung des Umfanges dienen, in welchem die Reaktion bei verschiedenen Mischungsverhältnissen sich vollzieht, und für den die Färbungen zwar ein Bild, aber kein positives Maß geben konnten. Es schien sich darum zu handeln, die Quantität der freigebliebenen schwefligen Säure neben seleniger Säure, und zwar am zweckmäßigsten volumetrisch zu bestimmen. Kaliumpermanganat ist hierfür untauglich, da es auch selenige Säure oxydiert. Wohl aber ist Jod bei Gegenwart überschüssigen Natriumhydrokarbonates gegen selenige Säure ganz indifferent. Als ich nun versuchte, eine der Mischungen unter Zuhilfenahme von Stärkelösung mit Jodlösung zu titrieren, ergab sich das unerwartete Resultat, daß bereits sehr früh eine Bläuung eintrat, die auch bei fortgesetztem Titrieren immer wieder verschwand, bis später das Blau in Violett mit braunem Reflex und endlich in eine rötliche Trübung überging. Der ursprünglichen Voraussetzung nach unterschied sich die titrierte Lösung von einer einfachen Mischung der beiden Bioxyde nur durch eine geringe Menge ausgeschiedenen Selens, dessen Quantität indes zu geringfügig war, als daß sich durch seine Gegenwart jene störenden Erscheinungen hätten erklären lassen. Dies führte zur weiteren Vermutung, daß sich auch in den anscheinend unverändert bleibenden Mischungen von schwefliger und seleniger Säure eine Reaktion vollziehe, wenn auch in einem anderen Sinne als in dem einer einfachen Reduktion.

Zur weiteren Orientierung hierüber wurde eine mit überschüssiger schwefliger Säure versetzte Selenigsäurelösung so lange mit einem Kohlensäurestrome behandelt, bis der stechende Geruch der ersteren völlig verschwunden war. Als nun diese Flüssigkeit mit Stärkelösung versetzt und alsdann mit Jod titriert wurde, traten wiederum jene unklaren Färbungen auf. Hätten schweflige und selenige Säure in der Mischung frei nebeneinander bestanden, so hätte nach Entfernung der ersteren eine reine, nur etwas schwefelsäurehaltige Auflösung von seleniger Säure zurückbleiben müssen, die auf Zusatz des ersten Tropfens Jodlösung eine reine und dauernde Jodstärkebläuung erfahren hätte.

In der Tat wirken jene beiden Stoffe auch dann aufeinander ein, wenn bei der Vermischung ihrer Lösungen von dem Molekularverhältnisse 2:1 abgewichen wird. Die weiteren nunmehr auf ersprießliche Bahnen gelenkten Untersuchungen zeigten, daß die scheinbar unveränderten Mischungen zwei eigentümliche selen- und schwefelhaltige Säuren enthalten, von denen die eine bei Anwendung eines Überschusses an schwefliger Säure, die andere bei Gegenwart von überschüssiger seleniger Säure entsteht.

Daß die beiden Produkte voneinander verschieden sein müssen, geht schon aus dem Umstande hervor, daß die Mischungen mit vorwaltender schwefliger Säure sich unzersetzt kochen lassen, während sich beim Vorwalten von seleniger Säure in höherer Temperatur Selen, und zwar in unlöslicher Form abscheidet. Beide Säuren aber haben die gemeinsame Eigentümlichkeit, daß sie durch Salzsäure unter Selenabscheidung zersetzt werden. Es möge späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, die Rolle aufzuhellen, welche diese Säure bei der Reaktion spielt. Jedenfalls erscheint nunmehr die von Rose betonte Notwendigkeit der Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure für den Eintritt der Selenfällung in klarerem Lichte als seither. Man darf aber auch jetzt schon behaupten, daß die Meinung, es entstehe zuerst das Chlorid einer perhydroxylselenigen Säure, welches dann durch schweflige Säure unter Rückbildung von Salzsäure reduziert werde*), eine irrige ist.

*) Graham-Ottos Lehrb., bearb. v. Michaelis, I. (2) S. 797 und 798.

A. Über die bei einem Überschuß an schwefliger Säure sich bildende Säure.

Für die Herstellung dieser Säure ist es nicht notwendig, die freigebliebene schweflige Säure durch einen Kohlensäurestrom zu entfernen; man kann sich hierfür noch besser eines Luftstromes bedienen, den man sehr zweckmäßig mittels einer Wasserpumpe durch die Flüssigkeit saugt.

Die so erhaltene wäßrige Lösung ist im Dunkeln beständig, erleidet aber im Lichte eine zwar langsame aber stetig fortschreitende Zersetzung unter Ausfällung unlöslichen Selens und Entwicklung von schwefliger Säure. Wird sie im Wasserbade abgedampft, so scheidet sich an den Rändern und auf der Oberfläche der Flüssigkeit eisengraues Selen ab, allein die Zersetzung wird doch erst mit dem Eintrocknen der letzten Tropfen zu einer vollständigen. Wenig Salzsäure verändert die Lösung nicht; erst beim Erhitzen oder auf Zusatz beträchtlicherer Mengen tritt Zersetzung ein, und zwar geht auch hier mit der Ausfällung von Selen die Entwicklung von schwefliger Säure Hand in Hand. Schwefelsäure bewirkt nur in heißem und nicht zu verdünntem Zustande Zersetzung. Mit Kalilauge läßt sich die Flüssigkeit auch bei aller Vorsicht nicht neutralisieren, ohne daß ein geringer Anteil der Säure zerfällt; ein reichlicher Zusatz von Kalilauge bewirkt sofort starke Selenabscheidung. Noch weniger ist es möglich, die Säure durch Barytwasser unzersetzt zu neutralisieren. Es bildet sich sofort ein Niederschlag, der neben schwefelsaurem Barium alles Selen als solches enthält. Dagegen ist die Neutralisation mit Ammoniak ohne bemerkbare Zersetzung ausführbar.

Chlorbarium fällt aus der Lösung schwefelsaures Barium, dessen Menge jedoch zu groß ist, als daß sie von den geringen Schwefelsäurequantitäten herrühren könnte, die in der wäßrigen schwefligen Säure auch bei sorgsamer Bereitung fast immer enthalten sind. Die hieraus geschöpfte Vermutung, daß die Bildung der Säure mit der gleichzeitigen Entstehung von Schwefelsäure verknüpft sei, ließ sich leicht bestätigen. Wenn man nämlich eine mit Chlorbarium versetzte und dann filtrierte Lösung von schwefliger Säure mit etwas Selenigsäurelösung mischt, so erhält man sofort

einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Der Versuch, aus dessen Quantität, aus der Menge der angewendeten selenigen Säure und ferner aus der bei darauffolgender Zersetzung des Filtrats mittelst Salzsäure frei werdenden schwefligen Säure die Konstitution der Säure zu ermitteln, schlug fehl, da die Resultate mannigfacher Abänderungen in der Ausführung immer der Konstanz entbehrten. Doch ließ sich wenigstens so viel feststellen, daß für ein jedes Molekül seleniger Säure ein Molekül Schwefelsäure entsteht. Es wurden nämlich für je 0,25 g seleniger Säure bei zwei Bestimmungen erhalten:

0,6016 g und 0,5840 g $BaSO_4$,

was einem Molekularverhältnis zwischen seleniger Säure und Schwefelsäure von

2,25 : 2,58 bezw. 2,25 : 2,21

entspricht.

Es war nicht möglich, kristallisierende oder überhaupt nur feste Salze der Säure herzustellen, da sich die mit Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Flüssigkeiten auch beim Eindampfen bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzen. Doch gelang es schließlich, wenigstens eine von allen anderen Substanzen freie Lösung des Bariumsalzes zu bereiten, und zwar durch Neutralisation der Säure mittelst Bariumkarbonat. Der in frisch gefälltem Zustande verwendete gut ausgewaschene kohlensaure Baryt neutralisiert nämlich die Säure, ohne mehr als einen ganz geringen Anteil derselben zu zersetzen und entfernt gleichzeitig die bei der Reaktion entstandene Schwefelsäure. Beim Filtrieren bleibt ein Gemenge von Sulfat und Karbonat zurück, das durch freies Selen etwas rötlich gefärbt ist, und man erhält eine schwach gelblich gefärbte, neutral reagierende Lösung, die nur das Barytsalz der Säure enthält.

Sie zersetzt sich beim Kochen allmählich unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt, der durch gleichzeitig entstehendes Selen gerötet ist. Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure erfolgt totale Zerlegung in schwefelsauren Baryt, schweflige Säure und Selen, und der so erhaltene Rückstand ist frei von seleniger Säure. Gegen Salzsäure, Kalilauge und Barytwasser verhält sich das Barytsalz ebenso wie die freie Säure.

Bromwasser scheidet aus der Lösung des Barytsalzes gleichfalls schwefelsauren Baryt ab; in dem zur Reduktion gebildeter Selensäure mit Salzsäure erhitzten Filtrate erzeugt Chlorbarium einen zweiten Sulfatniederschlag, während selenige Säure in Lösung bleibt. Alle Versuche, mit Hilfe dieser Zersetzungen die quantitative Zusammensetzung des Salzes bzw. der Säure zu ermitteln, führten nicht zum Ziele. Die Resultate erwiesen sich stets in hohem Grade inkonstant, hauptsächlich wohl deshalb, weil es unter den obwaltenden Umständen unmöglich ist, reine Barytniederschläge zu erhalten.

Schließlich eröffnete sich in der Umsetzung mit ammoniakalischer Chlorsilberlösung ein besserer Weg zur Analyse des Barytsalzes. Die Silberlösung erzeugt in der des Barytsalzes einen bräunlichweißen Niederschlag, der beim Erhitzen der Flüssigkeit schwarz wird und alsdann aus schwefelsaurem Baryt und Selensilber besteht, während sich in dem Filtrate Schwefelsäure, aber kein Selen vorfindet.

Der durch Erhitzen mit Silberlösung entstehende Niederschlag wurde zunächst auf gewogenem Filter bestimmt, in dem Filtrate aber nach dem Eindampfen und dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Chlorsilbers die in Lösung gegangene Schwefelsäure als Barytsalz bestimmt. Das Gemenge von Bariumsulfat und Selensilber wurde mit Salpetersäure behandelt, das zurückbleibende Bariumsulfat gewogen und im Filtrate zur Kontrolle eine Silberbestimmung ausgeführt; aus der Menge des Silbers läßt sich die des Selens berechnen, während man außerdem die entsprechende Menge des Selensilbers als Differenz erhält.

Auf solche Weise wurden aus je 50 ccm Barytsalzlösung erhalten:

			Mol.-Verh.
I.	$BaSO_4 + Ag_2Se$	= 0,3330 g	
	$BaSO_4$	= 0,1380 „	5,92
	Ag_2Se	= 0,1950 „	6,60
	Se	= 0,0524 „	6,60
	Im Filtrat $BaSO_4$	= 0,1556 „	6,68
II.	$BaSO_4 + Ag_2Se$	= 0,3380 „	
	$BaSO_4$	= 0,1295 „	5,6
	Ag_2Se	= 0,2085 „	6,86
	Se	= 0,0545 „	6,86
	$BaSO_4$	= 0,1536 „	6,55

Diese Zahlen weisen, wenn auch nicht mit aller Schärfe, so doch mit ziemlicher Bestimmtheit darauf hin, daß das Salz auf ein Atom Barium zwei Atome Schwefel und ein Atom Selen enthält, und da bereits früher konstatiert wurde, daß sich bei der Entstehung der Säure für jedes Molekül in Aktion tretender seleniger Säure ein Molekül Schwefelsäure bildet, so ergibt sich für diesen Prozeß bzw. für die empirische Zusammensetzung der Säure die Formel:

$$3\,SO_2 + SeO_2 + 2\,H_2O = H_2S_2SeO_6 + H_2SO_4.$$

Diese Formulierung der Säure harmoniert vollständig mit dem Zerfall des Barytsalzes in Selen, schweflige Säure und Bariumsulfat, bzw. mit der Abscheidung von Selen und schwefliger Säure aus der Lösung der freien Säure, wie sie sich z. B. unter dem Einflusse der Salzsäure vollzieht. Beide Vorgänge lassen sich darstellen durch die Gleichungen:

$$BaS_2SeO_6 = BaSO_4 + SO_2 + Se$$

und $H_2S_2SeO_6 = H_2SO_4 + SO_2 + Se$,

während die Zersetzung des Barytsalzes durch ammoniakalische Silberlösung sich gemäß der Gleichung:

$$BaS_2SeO_6 + Ag_2O \cdot 2\,NH_3 + H_2O = BaSO_4 + Ag_2Se + (NH_4)_2SO_4$$

vollzieht.

Durch Einwirkung überschüssiger schwefliger Säure auf selenige Säure in wäßriger Lösung entsteht somit eine Verbindung, die sich der Trithionsäure analog verhält und von derselben dadurch unterscheidet, daß in ihr ein Atom Schwefel durch ein Atom Selen vertreten ist. Es ist diese im freien Zustande bisher noch unbekannte Säure dieselbe, deren Kaliumsalz Rathke*) durch Digerieren einer neutralen Lösung von schwefligsaurem Kalium mit Selen in kleinen schwerlöslichen Kristallen erhalten und als selentrithionsaures Kalium beschrieben hat. Die Lösung dieses Salzes wird auf Zusatz einer Säure nicht sogleich gefällt; erst beim Kochen scheidet sich unter Entweichen von schwefliger Säure Selen ab. Diese Eigentümlichkeit harmoniert mit meinen an der freien Säure und am Bariumsalze gemachten Beobachtungen und bedeutet — was ich besonders betonen

*) Rathke, dies. Journ. 95, 1.

—, daß der charakteristische Zerfall der Selen-
ıre lediglich die Folge der Einwirkung der Salz-
ər anderer Stoffe) auf die freie Säure ist. Mit
m gibt das Kaliumsalz keinen Niederschlag, während
ammoniakalische Silberlösung in demselben Sinne
Bariumsalz, nämlich gemäß der Gleichung:

$$ {}_{}O_6 + Ag_2O \cdot 2NH_3 + H_2O = K_2SO_4 + Ag_2Se + (NH_4)_2SO_4 $$

rd.

lle bei einem Überschuß an seleniger Säure sich bildende Säure.

schweflige Säure in wäßriger Lösung mit einem
se an seleniger Säure behandelt, so verschwindet
sehr bald, indem sich eine zweite, von der oben
nen verschiedene Säure bildet. Dieselbe ist im
n weniger beständig; sie zerfällt beim Kochen
ng und erleidet im Lichte allmähliche Zersetzung,
urch Aufbewahren im Dunkeln nicht ganz zu unter-
ıt. Auch sie wird durch Säuren und Alkalien leicht
ßt sich dagegen durch kohlensaures Barium neutra-
ne wesentliche Zersetzung zu erleiden. Doch gestaltet
Bereitung einer völlig *reinen* Bariumsalzlösung
r als in jenem Falle, da ein Überschuß an seleniger
ı durch kohlensaures Barium nicht völlig beseitigen
Lösung des Barytsalzes unterliegt auch im Dunkeln
langsamen Zersetzung und scheidet beim Kochen
Eindampfen Bariumsulfat und Selen ab. Einen
erfall erleidet es durch Behandlung mit Salzsäure,
Filtrat vom erhaltenen Niederschlage gibt auf Zu-
schwefliger Säure Selenfällung.

oniakalische Silberlösung gibt auch mit dieser
ıen schwarzen aus schwefelsaurem Baryt und Selen-
tehenden Niederschlag; das Filtrat gibt mit Chlor-
ıen weiteren Niederschlag, der beim Erwärmen mit
sich unter Chlorentwicklung auflöst und selen-
yt ist. Alle bisher mit Benutzung dieser Zerlegung
ıenen Analysen führten zu untauglichen Resultaten.
scheinen mir schon die einfachen qualitativen Be-
ıuf hinzudeuten, daß diese zweite Säure gleichfalls

eine Selentrithionsäure ist, in der jedoch 2 Atom
halten sind. Ihre Bildung würde sich gemäß de

$$2\,SO_2 + 2\,SeO_2 + 2\,H_2O = H_2SSe_2O_6 +$$

und die Zersetzung des Barytsalzes durch amm
Silberlösung gemäß der Gleichung:

$$BaSSe_2O_6 + Ag_2O \cdot 2\,NH_3 + H_2O = BaSO_4 \\ + (NH_4)_2SeO_4$$

vollziehen.

Ich bedaure, vorläufig nicht in der Lage
zum Teil lückenhaften Angaben über die beiden
vervollständigen, hoffe indes später wieder auf
stand zurückkommen zu können, ohne mir i
das Gebiet reservieren zu wollen. Es verdien
versucht zu werden, ob nicht durch Einw
schwefliger Säure auf Selensäure gleichfalls
schwefelhaltige Säuren entstehen.

Santiago de Chile, Juli 1885.

Anmerkungen.

[1]) Die Fällung rührt natürlich nicht von einer „Löslichkeits"-überschreitung her, sondern von der zu hohen Konzentration des löslichen Reaktionsproduktes H_2SO_4.

[2]) Dies ist allerdings nicht streng richtig, da schon geraume Zeit vor der Herstellung des kolloiden Selens einige Elemente in Form von Suspensionen, die durch das Filter liefen, erhalten worden waren. H. Davy fand, daß beim Auswaschen der Schmelze von Kalium und Borsäure eine schwach olivenfarbene Flüssigkeit durchs Filter lief; wurde verdünnte Salzsäure zum Auswaschen verwendet, so war das Filtrat farblos. J. J. Berzelius erhielt das gleiche Resultat bei der Wiederholung der Davyschen Versuche sowie auch bei der Reduktion von Fluorborkalium mit Kalium; beim Auswaschen ging eine dunkelgelbe Lösung von Bor in Wasser durchs Filter. Die gelbe Substanz wurde durch Salmiaklösung gefällt; beim Auswaschen mit Salmiaklösung war das Filtrat farblos. Berzelius bemerkt hierzu: „Diese Löslichkeit eines nicht gasförmigen und nicht flüchtigen Grundstoffes ist bis jetzt eine dem Bor allein angehörige Eigenschaft." Ebenso erhielt Berzelius Sole von Silizium und Zirkonium beim Auswaschen der Schmelzen von Kieselsäure bzw. Zirkoniumkaliumfluorid mit Kalium. (Zitiert nach The Svedberg, „Die Methoden usw." S. 377, 384—86; daselbst Literaturangaben.)

Was den Lösungszustand des Schwefels betrifft, vgl. Anm. 1 S. 41.

[3]) D. i. Erreichung der solbildenden Ionenkonzentration durch Auswaschen.

Untersuchungen über den kolloiden Zustand.

Von C. Winßinger.

(Bull. de l'Acad. Royale de Belgique 15, 390 [1888].)

Anorganische Sulfide[1].

Seit Grahams Arbeiten über die Diffusion hat sich die Liste der unlöslichen anorganischen Substanzen, welche sich in den besonderen, als kolloid bezeichneten Zustand bringen lassen, etwas vergrößert.

Abgesehen von der Kiesel-, Titan-, Molybdän- und Wolframsäure, den Oxyden des Eisens, Aluminiums und Chroms, dem Berlinerblau, wären anzuführen die von Schulze*) erhaltenen Sulfide des Antimons und des Arsens, das von H. Ikight**) beschriebene Eisensulfid; vor kurzem hat Spring unter Mitarbeit von G. de Boeck***) zwei neue Kolloide beschrieben, nämlich ein Kupfersulfid und ein Manganoxyd, deren Herstellung er bereits in einer im Jahre 1883 veröffentlichten Notiz beschrieben hatte†), bei welcher Gelegenheit er auch mitteilte, daß er Antimonoxyd, Zinnoxyd und Zinnsulfid in kolloidem Zustande erhalten hatte. Zum Schlusse gelang es Prost††), durch Anwendung des von Spring im Jahre 1883 beschriebenen Verfahrens auf Kadmiumsalze eine kolloide Lösung des Sulfids dieses Metalles herzustellen.

Im Hinblick auf die zunehmende Anzahl dieser Körper, und andererseits auf den Umstand, daß der Grund der Löslichkeit oder Unlöslichkeit noch unbekannt ist, war es natürlich, die Frage aufzuwerfen, ob noch andere Substanzen in den kolloiden Zustand gebracht werden könnten, in welchem Falle der Charakter der Unlöslichkeit verlieren würde, was daran heutzutage noch absolut ist.

---

*) Journal f. prakt. Chemie T. XXV und XXVII.
**) Journal of Chemical Society 1883 p. 163.
***) Bull. de la Soc. Chim. de Paris T. XLVIII pp. 165 und 170.
†) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 1883 p. 1142.
††) Bull. de l'Academ. de Belgique 1887 3. Serie T. XIV no. 8.

Mein Freund Spring und ich hatten uns vorgenommen, zusammen eine prüfende Untersuchung in diesem Sinne vorzunehmen; da jedoch materielle Schwierigkeiten unser Zusammenarbeiten verhinderten, habe ich mich auf seinen Wunsch entschlossen, die Arbeit ohne die Mithilfe meines Freundes auszuführen.

Ich habe zuerst die anorganischen Sulfide studiert. Das Resultat meiner Experimente war vollständig bejahend in dem Sinne, daß von sechzehn bisher untersuchten Körpern alle, mit Ausnahme des Mangansulfids, im kolloiden Zustand erhalten werden konnten. Außerdem ist es durchaus nicht bewiesen, daß das Mangansulfid wirklich eine Ausnahme bildet; ich glaube eher, daß Schwierigkeiten, auf die ich bei der Untersuchung dieses Sulfids gestoßen bin, zum großen Teile durch seine außerordentliche Unbeständigkeit in Gegenwart von Wasser verursacht waren, und daß es mir möglich sein wird, das angestrebte Resultat durch ein besonderes Verfahren zu erzielen.

Angesichts einer derartigen Allgemeinheit habe ich beschlossen, meine Untersuchungen nicht nur auf Sulfide, sondern auch auf andere chemische Verbindungen auszudehnen, um so ein großes Material zu sammeln, welches, wie man bereits hoffen darf, gestatten wird, neue Ansichten über die Ursachen der Löslichkeit zu gewinnen.

Da dies notwendigerweise eine sehr lange Arbeit sein wird, so bitte ich die Akademie, mir gefälligst Anspruch auf Priorität zu gestatten und den Bericht über meine erste Reihe von Experimenten über diesen Gegenstand als vorläufige Mitteilung anzunehmen.

Sulfide.

Es ist aus den oben angeführten Arbeiten bekannt, daß gewisse gefällte Sulfide, z. B. das des Kupfers[2]), durch eine Lösung von Schwefelwasserstoff gelöst werden können, wenn man sie vorher durch langes Waschen in der Kälte und Dekantieren mit reinem Wasser oder Schwefelwasserstoff-Wasser von allen fremden Salzen oder Säuren befreit hat. In dem Maße, in dem die fremden Substanzen entfernt werden, beobachtet man, wie der Niederschlag sein Aussehen verändert, sich zerteilt, dann eine trübe Flüssigkeit bildet und sich schließlich ganz auflöst.

Wenn man dieses Verfahren auf andere Sulfide anwendet, so bemerkt man, daß gewisse darunter, z. B. Bleisulfid, unter den eben beschriebenen Bedingungen vollkommen zusammengezogen, dicht und unlöslich bleiben; wenn man diese Niederschläge unter dem Mikroskop untersucht, so sieht man, daß ihr Gefüge das Bestreben hat, kristallinisch zu werden.

Bei einer dritten Kategorie schließlich, zu der besonders das Molybdänsulfid gehört, beobachtet man eine Halblösung, d. h. unter dem Einfluß des Waschens wird der ursprüngliche Niederschlag, der sich zuerst auf dem Boden des Gefäßes abgesetzt hatte, immer weniger dicht, quillt auf und bleibt schließlich vollständig in Suspension; die resultierende Flüssigkeit ist homogen, und man kann manchmal erst nach vielen Stunden bei Betrachtung der obersten Flüssigkeitsschicht bemerken, daß sie anfängt sich zu klären, während der Zusatz einer geringen Menge eines fremden Salzes sofortige Koagulation bewirkt.

Wie man sieht, ist es nicht möglich, alle gefällten Sulfide durch das für Kupfersulfid geeignete Verfahren wieder kolloid zu lösen. Um dies zu erzielen, muß das Vorgehen von Fall zu Fall abgeändert werden.

Diese Mannigfaltigkeit des Verhaltens hängt anscheinend ab von der größeren oder geringeren Geschwindigkeit, mit welcher die Sulfide nach ihrer Bildung sich zusammenziehen. Sie erleiden alle von dem Augenblicke ihrer Entstehung an eine fortschreitende Kontraktion, welche, wenigstens zum großen Teile, durch die Gegenwart fremder Substanzen in der Lösung bewirkt wird. Die Geschwindigkeit dieser Kontraktion hängt von einer gewissen Anzahl von Faktoren ab, hauptsächlich von der Natur des Metalles.

Findet die Kontraktion langsam statt, so kommt es vor, daß man Zeit hat, die Körper, welche sie verursachen, durch Waschen zu entfernen, und sie hält dann rechtzeitig an, so daß die lösende Wirkung des Wassers die Oberhand gewinnt. Ist dagegen die Kontraktion zu rasch, so wird sie sich nicht aufhalten lassen, und der Niederschlag kondensiert sich stetig bis zu einem Endzustande, der manchmal ein kristallinisches Gefüge darstellt.

In diesem Zustande überwiegt die gegenseitige Anziehung der festen Moleküle jene der Flüssigkeit, und der Niederschlag bleibt endgültig ungelöst.

Durch diese Überlegungen wurde ich dazu geführt, die folgenden zwei Verfahren zu versuchen, die mir in allen untersuchten Fällen gelungen sind, in denen das erste Verfahren nicht anwendbar war:

Zweites Verfahren. Das Sulfid wird in einer Lösung erzeugt, die so verdünnt ist, daß die Fremdkörper durch Dialyse entfernt werden können, ehe die Kontraktion das Übergewicht erlangt.

Drittes Verfahren. Das Sulfid wird in einer Flüssigkeit erzeugt ohne Zusatz irgendeiner Substanz, welche die Koagulation hervorrufen kann, z. B. es wird ein in Wasser suspendiertes Oxydhydrat mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Im folgenden werde ich mich im allgemeinen darauf beschränken, die besondere Art der Bereitung und die Haupteigenschaften der kolloiden Lösungen zu beschreiben, während ich mir für weitere Mitteilungen vorbehalte:

1. die Bestimmung der chemischen Formel der gelösten Körper;

2. die Bestimmung für jede einzelne Lösung ihres „Fällbarkeits"-Koeffizienten in bezug auf verschiedene Metallsalze und Säuren;

3. die Untersuchung des Einflusses, welchen gewisse Faktoren, wie der Konzentrationsgrad, Zeit, Temperatur, Druck, Bewegung usw., auf die Koagulation ausüben.

Erste Gruppe.

Nach der Fällung lösliche Sulfide.

Quecksilbersulfid. Eine verdünnte Lösung eines Quecksilbersalzes wird mit Schwefelwasserstoff gefällt und der Niederschlag durch Dekantieren mit reinem Wasser gewaschen.

Der vollkommen ausgewaschene Niederschlag wird in Wasser suspendiert, durch welches Schwefelwasserstoff geleitet wird. Der Niederschlag löst sich bald im kolloiden Zustande auf und gibt eine schwarze Flüssigkeit. In geringer Dicke oder mit Wasser verdünnt ist dieselbe braun und klar im durchfallenden Lichte; im auffallenden erscheint sie undurchsichtig und mehr grünlichbraun.

Die frisch bereitete und genügend mit Wasser verdünnte Lösung kann ohne Veränderung bis zum Verschwinden des H_2S-Geruches gekocht und dann durch Papier filtriert werden.

Lösungen von noch sehr dunkler Farbe konnten länger als einen Monat gehalten werden.

Zinksulfid. Kolloides Zinksulfid ist bereits von Spring aus dem gefällten Sulfide erhalten worden; ich habe daher nur eines seiner Experimente wiederholt und es meinerseits nach dieser Methode bereitet.

Ich habe es jedoch auch nach dem dritten Verfahren erhalten, indem ich einen Strom von Schwefelwasserstoff durch eine wäßrige Suspension von reinem Zinkoxyde leitete, welches mittels Ammoniak gefällt und durch Dekantieren in der Kälte gewaschen worden war.

Die beiden Verfahren führen zu demselben Resultate. Man erhält eine sehr schwach opalisierende, beinahe klare Flüssigkeit, die von einem Salze oder einer Säure sofort koaguliert wird.

Wenn man das Sulfid mit einer Säure fällt und weiter Säure zusetzt, bis der Niederschlag wieder gelöst ist, so zeigt die Flüssigkeit denselben Grad von Opaleszenz wie vor der Fällung, woraus hervorzugehen scheint, daß die ursprüngliche Opaleszenz nur von einer Spur von suspendiertem Schwefel herrührt.

Die kolloide Lösung kann ohne Veränderung einige Augenblicke gekocht werden, um den Überschuß von Schwefelwasserstoff zu vertreiben; wird jedoch das Kochen längere Zeit fortgesetzt, so findet vollständige Fällung des gelösten Körpers statt.

Leitet man nach Abkühlung von neuem Schwefelwasserstoff durch, so daß der Niederschlag in der Flüssigkeit suspendiert wird, *so löst er sich wie zum erstenmal.* Die durch das Sieden bewirkte Schrumpfung war also nicht bleibend.

Um zu entscheiden, ob der gelöste Körper ein Sulfid oder ein Sulfhydrat ist*), wurden die folgenden Versuche angestellt:

---

*) Die Existenz eines löslichen Zinksulfhydrates ist von Berthelot als durch thermische Betrachtungen genügend bewiesen angesehen (Ann. Chim. Phys. [5], IV, 201). Andererseits glaubt Thomsen durch Behandlung einer verdünnten Lösung von Zinksulfat mit zwei Äquivalenten Natriumsulfhydrat ein lösliches Zinksulfhydrat erhalten zu haben; die Beschreibung, welche dieser Autor davon gibt, scheint mir jedoch darauf hinzudeuten, daß er ein Doppelsulfit von Zn und Na in Händen gehabt hat (Ber. der Deutsch. chem. Ges. 1878 p. 2044).

1. 50 ccm der kolloiden Lösung wurden zum Sieden erhitzt, um den Überschuß von Schwefelwasserstoff abzutreiben, ohne jedoch eine Fällung zu verursachen. Zink und Schwefel *) wurden bestimmt; das Atomverhältnis ergab sich zu: Zn 1, S 1,15.

2. Der Versuch wurde wiederholt, aber es wurde eine Stunde lang gekocht. Die Fällung war natürlich eine vollständige. Das Verhältnis ergab sich zu:

Zn 1
S 1.09

Der erste Versuch beweist, daß das Zink nach Entfernung des überschüssigen H_2S wirklich als Sulfid, ZnS, und nicht als Sulfhydrat gelöst geblieben ist.

Der zweite ist nur eine Kontrollanalyse zum ersten. Es bliebe nur noch zu untersuchen, ob die kolloide Lösung *vor dem Kochen* ein Sulfid oder ein Sulfhydrat enthielt. Diese Frage wird später entschieden werden.

Um vorläufig das Kapitel Zink abzuschließen, will ich noch über das folgende Experiment berichten, welches gelegentlich der allgemeinen Untersuchung über die Koagulation nochmals besprochen werden wird.

---

*) Bei einer derartigen Bestimmung ist es von Wichtigkeit, die Oxydation ohne den geringsten Verlust von Schwefel in der Form von H_2S ausführen zu können; man kann daher weder die Flüssigkeit abdampfen noch Säure zusetzen, falls man nicht in ziemlich komplizierten, geschlossenen Apparaten arbeitet. Um dieser Schwierigkeit zu entgehen, habe ich folgendes Verfahren eingeschlagen:

Die kalte und verdünnte kolloide Lösung wird in einen geräumigen Kolben gefüllt und Chlor eingeleitet, wobei jedoch zu Beginn das Zuleitungsrohr nicht in die Flüssigkeit taucht. Wenn die Atmosphäre des Kolbens vollständig die Farbe des Chlors angenommen hat, wird das Rohr in die Flüssigkeit getaucht und die Oxydation zu Ende geführt, ohne daß die sich bildende Salzsäure den Schwefelwasserstoff vertreiben kann. Im allgemeinen muß die Flüssigkeit sehr verdünnt sein, wenn die Oxydation des Schwefels rasch vor sich gehen soll; andernfalls koaguliert die anfänglich gebildete Salzsäure den nicht angegriffenen Schwefel, und die Oxydation geht dann nur unter Bildung eines Niederschlages von Schwefel weiter, der sich zusammenballt und sehr schwer löslich wird. In diesem Falle wird man oft gezwungen, die Lösung dadurch zu Ende zu führen, daß man die Flüssigkeit alkalisch macht.

Es wurden gleichzeitig Gläser, gefüllt mit der überschüssigen Schwefelwasserstoff enthaltenden kolloiden Zinksulfidlösung, unter vier Glasglocken gestellt.

Unter die erste kam außerdem ein Gefäß mit Schwefelsäure; unter die zweite eine Lösung von Bleihydroxyd in einem Überschuß von Kalilauge; die dritte war evakuiert, und die vierte diente als Kontrolle.

Nach 24 Stunden waren die Lösungen 1 und 3 trübe geworden und Fällung war eingetreten. Die Lösung 2 blieb zehn Tage lang klar; der freie Schwefelwasserstoff war von der Bleilösung absorbiert worden, und kein Geruch danach war wahrzunehmen. Am 11. Tage trat Fällung ein. Die Lösung 4 hielt sich sechzehn Tage.

Durch häufige Prüfung der vier Lösungen war es möglich, festzustellen, daß die Koagulation in 1 und 3 unter dem Einflusse der Verdampfung und nicht infolge des Entweichens von Schwefelwasserstoff begonnen hatte. Sie hatte nämlich am äußersten Rande der Flüssigkeitsoberfläche angefangen und sich dann gegen die Mitte fortgepflanzt. Es wäre demnach die Anziehung des zuerst gebildeten festen Häutchens, welche die Störung des Lösungsgleichgewichtes bestimmt hätte.

Nichts dergleichen geschah bei den Lösungen 2 und 4, bei denen Verdampfung unmöglich war.

Wolframsulfid. Setzt man einer Lösung von Natriumsulfowolframat etwas mehr Salzsäure zu, als nötig ist, um das Alkali im Sulfosalz zu sättigen und das Wolframsulfid, WoS_3, freizusetzen, so verändert die Lösung ihre Farbe, die von sehr kräftigem Orangerot in ein sehr tiefes Braun übergeht, wobei jedoch die Lösung immer ihre Durchsichtigkeit bewahrt.

Das Sulfid ist demnach gelöst geblieben, und man kann zeigen, daß es sich im kolloiden Zustande befindet, indem man es fällt — entweder durch Kochen oder durch Zusatz von Salzsäure, Ammoniumchlorid oder einem anderen Salze; oder schließlich, indem man die Lösung dialysiert.

Dieses kolloide Sulfid unterscheidet sich von den anderen von mir untersuchten durch die Leichtigkeit, mit welcher es sich in Wasser löst, wenn man die fällende Substanz durch Auswaschen entfernt; die neugebildete Lösung ist noch

colloid und kann ebenso wie die ursprüngliche durch filtriert werden.

erzelius*) hat in seiner Untersuchung über die Sulfo- ie Löslichkeit des Wolframsulfids und seine Fällung Salmiak oder Säure erwähnt, ohne ihr jedoch mehr keit beizulegen, als sie vor den Arbeiten Grahams konnte.

s Wolframsulfid oxydiert sich äußerst leicht, so zwar, n, um es rein zu erhalten, unter vollständigem Luft- ß arbeiten muß, wie dies Corteis**) getan hat.

llt man das Sulfid aus seiner kolloiden Lösung, so ie Flüssigkeit zitronengelb gefärbt und ist nicht mehr erbar. Sie scheint eine Lösung von Wolframoxysulfid , denn ich fand, nachdem ich festgestellt hatte, daß orbarium nicht fällte, bei der Analyse:

Wo 0,0956
auf S 0,0169.

es entspricht genau einem Atom Schwefel auf ein Metall, wie es die Formel

$$Wo SO_2$$

n würde.

Zweite Gruppe.

r Fällung unlösliche oder unvollkommen lösliche Sulfide.

olybdänsulfid. Durch die Beobachtungen von Berze- eleitet, habe ich kolloides Molybdänsulfid erhalten, ch einer Lösung von Kaliumsulfomolybdat einen Über- von verdünnter Essigsäure zusetzte und das Produkt lyse unterwarf.

ach Ablauf von 72 Stunden war die braune Flüssig- ollkommen neutral geworden und hatte die Durch- keit nicht verloren. Ein Teil der Flüssigkeit, der dialysiert worden war, war nach Ablauf derselben aguliert.

Wenn man, anstatt verdünnte Essigsäure zu einer gleich- erdünnten Sulfomolybdatlösung zuzusetzen, die reine mit einer konzentrierten Lösung vermischt, so erhält

Traité de Chimie, Edition de Bruxelles Bd. I S. 881.
Liebigs Annalen 232 S. 264—270.

man sofort einen braunen gallertartigen und sehr voluminösen Niederschlag. Dieser löst sich in reinem Wasser wieder auf, aber unvollständig. Die Lösung, obzwar anscheinend homogen, ist trotzdem trübe und läßt sich nicht durch Papier filtrieren, ohne teilweise zu koagulieren. Säuren und Salze koagulieren sie vollständig.

Indiumsulfid. Indiumazetat wird von Schwefelwasserstoff vollständig gefällt.

Versucht man, den Niederschlag mit Wasser, das mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, zu waschen, so kommt es vor, daß am Ende der zweiten Dekantation der Niederschlag sich nur mehr äußerst langsam absetzt. Die in ein hohes Reagenzglas gefüllte trübe Flüssigkeit beginnt nach zweitägigem Stehen kaum, sich an der Oberfläche zu klären. Während dieser Zeit ist die Schrumpfung des Niederschlages so weit vorgeschritten, daß sie schließliche Auflösung unmöglich macht.

Man gelangt indessen leicht zum Ziele, wenn man das durch Dekantation gewaschene Hydroxyd mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Die kolloide Lösung ist von schöner tief goldgelber Farbe, ähnlich der des Kadmiumsulfids.

Sie wird durch Kochen nicht verändert und von Essigsäure, Ammoniumchlorid usw. augenblicklich koaguliert.

Die Analyse ergibt das Verhältnis: In_2S_3 (In = 113,4).

Sulfide des Platins, Goldes, Palladiums und Silbers. Nach dem ersten Verfahren behandelt lösen sich diese Sulfide nicht wieder auf. Indessen wird das Absetzen der Niederschläge immer schwieriger, wenigstens was die Sulfide des Platins und Goldes betrifft.

Dasselbe trifft zu für das aus neutraler Lösung erhaltene Silbersulfid. Das aus ammoniakalischer Lösung erhaltene setzt sich bedeutend besser.

Was das Palladiumsulfid betrifft, so setzt sich dies gut ab, wenn eine genügend konzentrierte Chloridlösung gefällt worden ist.

Ich habe nach dem zweiten Verfahren kolloide Lösungen dieses Sulfides bereitet. Bei Verwendung sehr verdünnter Lösungen konnte ich beobachten, wie sich der kolloide Zustand sehr lange erhielt, selbst wenn die Lösungen nicht durch Dialyse gereinigt wurden.

Beim Gold und Platin habe ich das Chlorid in möglichst neutraler Lösung benützt. Trotz der Gegenwart der durch den Schwefelwasserstoff freigesetzten Salzsäure haben sich die dunkelbraunen kolloiden Lösungen wochenlang unverändert erhalten. Die Analyse einer Goldsulfidlösung ergab das Verhältnis Au_2S_2 *). Sie enthielt 0,549 g Au_2S_2 per Liter.

Die Analyse einer Lösung von Silbersulfid, aus dem Nitrat bereitet, ergab das Verhältnis Ag_2S. Sie enthielt 0,611 g Silbersulfid per Liter.

Eine etwas verdünntere Lösung von Silbersulfid hat sich mehr als zwei Monate gehalten.

Sulfide des Thalliums, Bleis und Wismuths. Diese Sulfide schrumpfen nach der Fällung rasch ein und gehen in den endgültig unlöslichen Zustand über.

Sie wurden durch das zweite Verfahren, in hoher Verdünnung, in kolloidem Zustande erhalten; Thalliumsulfid aus dem Sulfat: die Lösung ist schokoladenbraun. Beim Blei habe ich eine äußerst verdünnte Azetatlösung verwendet, welcher die genaue Menge Essigsäure zugesetzt war, die zur Verhütung der Bildung eines basischen Salzes erforderlich war. Wird etwas Schwefelwasserstoff durch diese Flüssigkeit geleitet, so verwandelt sie sich in eine sehr klare dunkelbraune kolloide Lösung, die sich ziemlich gut hält. Sättigt man sie dagegen mit Schwefelwasserstoff, so koaguliert sie rasch.

In keinem Falle habe ich diese Bleilösung kochen können, ohne daß sie koagulierte.

Eine dialysierte Lösung würde wahrscheinlich stabiler sein. Ich habe dies bei einer Wismutlösung bestätigt, die aus Nitrat, Essigsäure und einer zur Sättigung der Flüssigkeit hinreichenden Menge von Schwefelwasserstoff hergestellt wurde.

Nach 36stündiger Dialyse war die Reinigung beendigt, und die Lösung war genügend stabil geworden, um das Kochen zu vertragen. Sie blieb einige Tage lang klar.

Sulfide des Eisens, Nickels und Kobalts. Ich habe bisher kolloide Lösungen dieser Substanzen nur im Zustande

*) Aus einer vor kurzem erschienenen Arbeit von Ludwig Hoffmann und Gerhard Krieß geht hervor, daß das gefällte Goldsulfid der Formel Au_2S_3 und nicht Au_2S_2 entspricht (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1887 S. 2704).

äußerster Verdünnung bereitet. Sie genügen trotzdem, in Anbetracht ihres ausgesprochenen Charakters, um zu beweisen, daß diese Sulfide das allgemeine Gesetz befolgen.

Das Verfahren bestand einfach darin, daß den *sehr verdünnten* Salzen Schwefelwasserstoff in sehr kleinen Mengen und einige Tropfen verdünntes Ammoniak zugesetzt wurden, oder es wurde Azetat unter ähnlichen Bedingungen mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Diese sehr leicht oxydierbaren und sehr zur Koagulation geneigten Lösungen lassen sich schwer länger als einen Tag halten, wenigstens wenn sie nicht dialysiert worden sind.

Über die Farbe und die Absorptionsspektra der kolloiden Lösungen.

Man kann die Lösungen nach der Farbe folgendermaßen einteilen:

1. Rötlichbraune Lösungen: Sulfide des Hg, Wo, Mo, Pt, Au, Ag, Tl, Pb, Bi, Pd;
2. grünlichbraune Lösungen: Sulfide des Cu, Fe, Ni, Co;
3. goldgelbe Lösungen: Sulfide des Cd und In;
4. farblose Lösungen: Zinksulfid.

Letztere Bezeichnung hat nur eine relative Bedeutung, denn infolge der schwachen Opaleszenz erscheint die Zinklösung in dicker Schichte orangebraun in durchfallendem und bläulich in auffallendem Lichte.

Wenn man die farbigen Lösungen der ersten drei Gruppen untereinander vergleicht, so findet man ein gemeinsames Merkmal, nämlich ihre ungeheuere Farbkraft.

Außerdem bieten ihre Absorptionsspektren eine höchst ausgesprochene Ähnlichkeit: ein dunkles Band erstreckt sich vom äußersten Violett bis in das Grün [3]), wo es allmählich verschwindet; das äußerste Rot ist etwas abgeschwächt, und schließlich ist der sichtbare Anteil eines jeden Spektrums nur sehr wenig lichtstark.

Die Gruppe 2 unterscheidet sich von der Gruppe 1 durch eine etwas größere Intensität des Grüns im Vergleiche zu der des Rots. Bei der Gruppe 1 verschwindet das Rot bei zunehmender Dicke der Flüssigkeitsschicht, oder wenn man den Spalt des Spektroskops verengt, zuletzt; bei der Gruppe 2 das Grün.

Nur die Spektra des Indium- und besonders des Kadmiumsulfids sind leicht zu unterscheiden, durch ihre größere Lichtstärke und eine schärfere Begrenzung des dunklen Bandes, welches im Grün aufhört.

Die Analogie geht jedoch noch weiter: das Spektrum des Zinksulfids bietet denselben Anblick wie der der gefärbten Sulfide.

Ich habe versucht, den Grund dieses Verhaltens durch Untersuchung der folgenden Flüssigkeiten zu ermitteln:

1. Wasser, getrübt durch suspendierten gefällten Schwefel, oder Chlorsilber, oder Kieselsäure, oder Tonerde:

2. Lösung von Molybdänmolybdat

$$MoO_3MoO_2,$$

hergestellt durch einen geringen Zusatz von Schwefelwasserstoff zu einer verdünnten, salzsauren Lösung von Molybdänsäure; diese schön *blaue* Flüssigkeit ist eine kolloide Lösung.

Alle diese Flüssigkeiten geben Absorptionsspektra, die den vorerwähnten vollständig vergleichbar sind.

Es scheint demnach, daß die kolloiden Flüssigkeiten die Lichtstrahlen im allgemeinen nach Art der *opalisierenden* Flüssigkeiten absorbieren, selbst wenn sie uns klar erscheinen [4]).

Auf diese Art würde sich die geringe Lichtstärke und die hohe Farbkraft dieser Lösungen erklären; die letztere wäre verursacht durch eine fast vollständige Absorption der Lichtstrahlen unter dem Einfluß des besonderen Molekularzustandes des gelösten Kolloides. Die kolloiden Lösungen wären gewissermaßen beinahe schwarze durchsichtige Körper, die nur eine geringe Menge von roten und grünen Strahlen durchlassen.

Das Kadmiumsulfid würde sein besonderes Spektrum einem vollkommeneren, *weniger kolloiden* Lösungszustande verdanken.

Die Koagulierbarkeit als periodische Funktion der Elemente.

Wenn man die von Lothar Meyer gezogene Kurve betrachtet, bei welcher die Atomgewichte als Abszissen und die Volumina der Körper als Ordinaten aufgetragen sind, so bemerkt man, daß bei jenen, die hier in Betracht kommen,

die Eigenschaft, den kolloiden Zustand mehr oder weniger leicht anzunehmen und zu bewahren, eine periodische Funktion zu sein scheint, ähnlich wie der Schmelzpunkt, die Dichte, der elektropositive Charakter usw.

So geben z. B. die Elemente Cu, Zn, Cd, Hg Sulfide, *die nach der Fällung* löslich sind.

In jeder der Gruppen: Fe, Co, Ni
Pd, Ag
Pt, Au

ist die Tendenz zur Koagulation von derselben Ordnung; in der ersten Gruppe größer als in der zweiten, und in der letzteren größer als in der dritten.

Die Sulfide von W und Mo zeigen die größte Analogie untereinander.

Dasselbe trifft zu bei denen von Pl, Pb, Bi.

Ich will mich für den Augenblick auf diese wenigen Bemerkungen beschränken; sie werden einen größeren Wert annehmen, wenn die Untersuchung der Sulfide beendigt sein wird.

Anmerkungen.

Camille Winßinger wurde am 16. November in Brüssel geboren. Er studierte an der Ecole des Mines zu Lüttich, die er im Jahre 1874 mit dem Diplome des Zivilingenieurs absolvierte. Er trat dann auf kurze Zeit in den Staatseisenbahndienst ein, verließ denselben jedoch, um sich der Chemie und Industrie zu widmen. Zwischen 1875 und 1888 veröffentlichte er Arbeiten u. a. über die Wirkung des Chlors auf Sulphonverbindungen und organische Oxysulfide, die Konzentrierung der Schwefelsäure, neue Derivate des Heptylalkohols und Propan-Derivate. Die hier übersetzte Untersuchung war seine einzige kolloidchemische Arbeit und wurde nicht weitergeführt. Von 1880 bis 1895 war er als Mitarbeiter Ernest Solvays tätig. Er starb am 21. August 1928 in Brüssel.

---

[1]) Beobachtungen über die Bildung anscheinender Lösungen von Sulfiden gehen bis auf Heyer (1785) zurück. Eine sehr vollständige historische Übersicht findet sich bei The Svedberg, „Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe" 2. Aufl. 289—292 (Dresden und Leipzig 1920).

[2]) Dies ist die zum ersten Male von W. Spring benützte Peptisationsmethode; vgl. Originalanm.***) S. 52; auch Ber. 16, 1142 (1883).

[3]) Über die sehr komplizierten Verhältnisse bei der selektiven Absorption in dispersen Systemen vgl. Wo. Ostwald, „Licht und Farbe in Kolloiden" I. Teil 360—364 (Dresden und Leipzig 1925). Die von Winßinger betonte große Ähnlichkeit zwischen den Absorptionsspektren der farbigen Sulfidlösungen einerseits und der farblosen Zinksulfidlösung andrerseits rührt davon her, daß vorwiegend die kurzwelligen Strahlen seitlich abgebeugt werden, und zwar bei den farblosen ZnS-Solen wohl im selben Maße wie bei den gefärbten Sulfiden; m. a. W. das Fehlen des kurzwelligen Anteils in den Spektren beider rührt nicht von eigentlicher „Absorption" her.

[4]) Es ist nicht leicht, aus diesem Passus zu ersehen, ob und wieweit der Autor die besonderen Eigenschaften der opalisierenden Flüssigkeiten als bekannt voraussetzt. Die Theorie des Tyndall-Phänomens war schon 17 Jahre vorher von J. W. Strutt (später Lord Rayleigh) entwickelt worden (Phil. Mag. [4], 41, 107, 274, 447 [1871]).

Die physikalische Konstitution einiger Sulfidlösungen.

Von **Harold Picton.**

(J. Chem. Soc. 61, 137 [1892].)

Mit 1 Textfigur.

Die Schwierigkeit, eine vollständige Fällung gewisser „unlöslicher" Metallsulfide zu bewerkstelligen, ist schon lange bekannt. Indessen sind die Lösungen von „unlöslichen" Sulfiden wenig oder gar nicht systematisch untersucht worden. In der vorhergehenden Arbeit ist gezeigt worden, daß man solche Sulfidlösungen von nicht unbeträchtlicher Stärke sehr leicht erhalten kann [1]). Ich kann die hierzu verwendeten Methoden hier kurz zusammenfassen [2]):

1. Man läßt die metallische Lösung in Schwefelwasserstoffwasser fließen, welches durch einen Strom von Gas gesättigt erhalten wird. Sie kann dann durch einen Wasserstoffstrom von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit oder dialysiert werden, um sie von Salzen zu befreien.

2. Die Metallhydrate werden in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff behandelt.

3. Die Metallsulfide im frisch gefällten Zustande werden in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Diese Methoden werden benützt, je nachdem im besonderen Falle die eine oder andere am geeignetsten ist. In der vorhergehenden Arbeit wurde gezeigt, daß die so erhaltenen Lösungen verbundenen Schwefelwasserstoff enthalten, daß sie also Lösungen von Hydrosulfiden sind.

Nach der ersten Methode kann man eine Lösung irgendeines metallischen Sulfides erhalten, vorausgesetzt, daß kein großer Überschuß an Säure vorhanden ist. Die zweite Methode ist nicht immer anwendbar, ist jedoch von uns beim Zink und Kupfer benützt worden. Die dritte Methode ist beim Quecksilber und Kupfer anwendbar. Um eine allgemeine Idee von der Stärke dieser Lösungen zu geben, seien die folgenden Tatsachen angeführt. Ein mit Salzsäure ange-

säuertes Arsenid, welches man in Schwefelwasserstoffwasser fließen läßt, gibt leicht eine Lösung, die ungefähr 5 g Sulfid per Liter enthält, während beim Quecksilbersulfid eine ungefähr 10 g per Liter enthaltende Lösung leicht zu erzielen ist. Es erhebt sich natürlicherweise die Frage: Sind diese anscheinenden Lösungen wirklich Lösungen oder enthalten sie den festen Körper nur im Zustande sehr feiner Verteilung? Wenn sie ziemlich verdünnt und frei von Salzen sind, so zeigen einige dieser Sulfide keine Anzeichen des Absetzens, selbst nach mehreren Monaten. Zusatz von Salzen oder Säure führt jedoch oft eine rasche Fällung herbei. Andererseits täuscht die Wiederlösbarkeit einiger Sulfide nach der Fällung sehr genau wahre Lösung vor; wenn man z. B. Quecksilbersulfid mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt, so löst sich das Sulfid wieder auf. Auf den ersten Blick ist es schwer zu glauben, daß Schwefelwasserstoff imstande sein sollte, das Sulfid fein zu verteilen und in Schwebe zu erhalten, aber unfähig, vollständige Lösung desselben zu bewirken.

Fragen dieser Art ließen es ratsam erscheinen, eine gründliche Untersuchung über den physikalischen Charakter dieser Lösungen vorzunehmen, die Resultate von nicht geringem Interesse versprach.

Die zur Untersuchung gewählten Lösungen waren solche von Quecksilber-, Arsen- und Antimonsulfid.

Allgemein gesprochen, waren die Ergebnisse die folgenden: In den drei untersuchten Fällen ist die Tatsache festgestellt, daß sie ganz aus äußerst kleinen festen Teilchen oder aus sehr großen Molekülaggregaten bestehen. Die Teilchen sind in allen Fällen groß genug, um bei dem Tyndallschen Versuche mit einem Lichtstrahl Resultate zu ergeben. Sie sind jedoch in manchen Fällen klein genug, um die Erscheinung der flüssigen Diffusion vorzutäuschen. Sie bilden eine Reihe von Übergängen von einem Zustande, der sich leicht als Pseudolösung erweisen läßt, bis zu einem solchen, der der wahren Lösung auffallend ähnelt. Am einen Ende der Reihe hat man Pseudolösungen, die sich unter dem Mikroskop bei hoher Vergrößerung in eine Menge von kleinsten schwebenden Teilchen in rascher Brownscher Bewegung [3]) auflösen lassen; am anderen Lösungen, die sich nicht mikroskopisch auflösen lassen, die mehr oder weniger nach Art der wahren Lösungen diffundieren, die aber, selbst in äußerster Verdünnung, die

Anwesenheit von Teilchen verraten, die nicht zu klein sind, um einen Lichtstrahl zu zerstreuen.

Dies sind, allgemein gesprochen, die erzielten Resultate, und ich gehe jetzt an die Darstellung des experimentellen Beweismateriales, das ich so anordnen will, daß von den augenfälligeren Pseudolösungen zu solchen übergegangen wird, die der wahren Lösung, wie wir sie uns gewöhnlich vorstellen, näher verwandt sind.

Quecksilber.

Herstellung. Das gefällte Sulfid kann entweder auf dem gewöhnlichen Wege bereitet werden, oder indem man eine angesäuerte Lösung von Merkurichlorid in Schwefelwasserstoffwasser fließen läßt. Der sorgfältig gewaschene Niederschlag wird dann in eine Drechselsche Flasche gespült, die mit Hähnen zur Verhinderung des Luftzutritts versehen ist, und in derselben mit Schwefelwasserstoff behandelt. In einer bis zwei Stunden wird sich das Sulfid vollkommen gelöst haben. Der gelöste Schwefelwasserstoff kann durch einen Strom von reinem Wasserstoff ausgetrieben werden.

Allgemeine Eigenschaften. Lösungen mit einem Gehalt von etwa 10 g per Liter und *frei von nicht gebundenem Schwefelwasserstoff* können leicht erhalten werden. Stärkere Lösungen lassen sich bei Gegenwart von gelöstem Schwefelwasserstoff erhalten. In durchfallendem Lichte hat die Lösung eine sehr klare braune Farbe, die bei konzentrierten Lösungen so dunkel wird, daß sie nur in dünner Schicht durchsichtig sind. Im auffallenden Lichte erscheint die Lösung dunkler und etwas trübe. Wenn die Flüssigkeit in Abwesenheit von gelöstem Schwefelwasserstoff aufbewahrt wird, so wird der obere Teil nach Ablauf von fünf oder sechs Tagen etwas blasser. Die unteren Anteile der Flüssigkeit werden dichter und dunkler, und nach einigen Wochen setzt sich das ganze Sulfid als Niederschlag ab. Obzwar sich nun zum Schlusse ein Niederschlag bildet, so ist dies doch kein zulänglicher Beweis, daß man es bei der frisch bereiteten Lösung nicht mit einer wahren Lösung zu tun hat. In Gegenwart von gelöstem Schwefelwasserstoff sind die Bedingungen verschieden; das Verhalten des Sulfids unter diesen Umständen wird untersucht.

Auf Zusatz von Salzen wird das Sulfid mehr oder weniger rasch ausgefällt.

Anwendung der Raoultschen Methode. Es schien möglich, falls eine wahre Lösung vorlag, durch Anwendung der Raoultschen Methode der Molekulargewichtsbestimmung Aufklärung über die molekulare Komplexität des gelösten Sulfids zu erhalten. Es konnte jedoch keine Gefrierpunktserniedrigung beobachtet werden, und nach dem Gefrieren blieb eine beträchtliche Menge des gelösten Hydrosulfids gefällt zurück. Es ist augenfällig, daß das Fehlen einer Erniedrigung einfach durch ein sehr hohes Molekulargewicht verursacht sein konnte.

Mikroskopische Untersuchung. Der direkteste Weg zur Entscheidung der Frage wäre selbstverständlich der, die Teilchen, falls solche vorhanden sind, dem Auge sichtbar zu machen. Die ersten Versuche wurden mit einem Mikroskope angestellt, das auf 600 Durchmesser vergrößerte. Aus dem Ergebnis schloß ich anfangs, daß eine wahre Lösung vorlag. Das klare Feld ließ sich in keiner Weise auflösen und schien vollkommen homogen. Jedoch, im Hinblick auf einige Umstände, die wieder darauf hindeuteten, daß die Sulfide keine vollkommenen Lösungen im gewöhnlichen Sinne des Wortes bildeten, beschloß ich, die mikroskopische Untersuchung mit stärkerer Vergrößerung zu wiederholen. Ein Mikroskop mit Immersionslinse, mit dem eine 1000fache Linearvergrößerung zu erhalten war, wurde mir freundlichst von Prof. E. A. Schäfer geliehen. Die Sulfidlösung wurde zuerst bei etwa 800facher Vergrößerung untersucht, wobei die Linse in die Flüssigkeit tauchte. Es wurde folgendes gesehen: Im Anfang war es unmöglich, außer einem undeutlich körnigen Aussehen irgend etwas zu unterscheiden; nach und nach bemerkt man äußerst kleine Teilchen in sehr rascher Brownscher Bewegung. Die anscheinend homogene Lösung ist in Wirklichkeit der Schauplatz unaufhörlicher Schwingungen von zahllosen festen Teilchen, die so gedrängt sind, daß nur eine sehr geringe freie Weglänge verbleibt. Letzterer Umstand ist wohl die wahrscheinliche Erklärung dafür, daß sie überhaupt gesehen werden. In einer verdünnten Lösung wird die Bewegung höchstwahrscheinlich so rasch, daß sie die Teilchen unsichtbar macht.

Die Anwesenheit von sehr kleinen schwingenden Teilchen in dieser anscheinend homogenen Lösung ist demnach außer Frage gestellt, doch ist es immerhin noch denkbar, daß diese

Teilchen in einer gewissen Menge wahrer Lösung schweben. Andere Methoden zur Feststellung, ob wahre Lösung vorhanden ist, boten sich dar, waren aber im Falle des Quecksilbers nicht leicht anwendbar. So konnte z. B. die Diffusionsfähigkeit der Lösung nicht untersucht werden, da sich die Quecksilberlösung in Abwesenheit von Schwefelwasserstoff nicht gut hält. Diese Methoden werden beim Arsen und Antimon beschrieben werden. Mittlerweile mögen die Ergebnisse zweier Versuche mit der Quecksilberlösung erwähnt werden.

Filtration durch eine poröse Zelle[4]. Eine kleine poröse Zelle wurde sorgfältig gewaschen, bis alle Spuren von Verunreinigungen entfernt waren. Nachdem die Öffnung mit einem Kautschukpfropfen verschlossen worden war, wurde die Zelle zum Teile in eine Quecksilbersulfidlösung getaucht und der Innenraum mittels einer Filterpumpe evakuiert. Die Flüssigkeit filtrierte langsam durch, war aber ganz farblos, und das Sulfid wurde vollständig zurückgehalten.

Spektroskopische Untersuchung. In dünner Schichte untersucht, zeigt die Lösung kontinuierliche Absorption im Violett und Blau, doch waren keine Banden zu beobachten.

Arsen (α) und (β).

Beim Arsen wird es zweckmäßig sein, den Gegenstand in zwei Abschnitte einzuteilen, von denen der eine vor und der andere nach dem Antimon erörtert werden soll. Unter dem obigen Titel Arsen (α) werde ich die mit zwei verschiedenen Arsenlösungen erhaltenen Ergebnisse beschreiben. Die eine Lösung wurde hergestellt durch Auflösen von arseniger Säure in einer Lösung von Kaliumwasserstofftartrat, die andere aus einem angesäuerten Arsenit. Wenn salzfreie Lösungen notwendig waren, so wurden sie der Dialyse unterworfen.

α) Arsenhaltige Tartratlösung.

Herstellung. Arsenige Säure wurde durch Kochen mit saurem Kaliumtartrat gelöst. Die so erhaltene Lösung wurde verdünnt und in Schwefelwasserstoffwasser fließen gelassen. Die Flüssigkeit wurde dann durch einen Wasserstoffstrom von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit.

Allgemeine Eigenschaften. Man kann Lösungen mit einem Gehalte von etwa 5 g per Liter erhalten; diese zeigen im durchfallenden Lichte eine klare gelbe Farbe, die bei konzentrierten Lösungen dunkler und etwas rötlich wird. Die Lösungen fluoreszieren stark und sehen im auffallenden Lichte blaß und trübe aus.

Schwache Lösungen halten sich gut, aber die konzentrierteren setzen nach einigen Monaten eine geringe Menge Niederschlag ab. Die Gegenwart von Schwefelwasserstoff scheint diese geringe Fällung nicht zu beeinflussen.

Die Lösung kann gekocht werden, ohne daß Fällung eintritt. Bei fortgesetztem Kochen scheint jedoch das Sulfid teilweise zersetzt zu werden, obzwar die Lösung nicht koaguliert. (Siehe die vorhergehende Arbeit.)

Mikroskopische Untersuchung. Bei dieser Arsenlösung war die Anwesenheit von Teilchen schwieriger zu erkennen als bei der Quecksilberlösung. Die höchste Vergrößerung von 1000 Durchmessern war knapp ausreichend, um die Flüssigkeit in Teilchen aufzulösen; letztere waren außerordentlich klein, und selbst bei dieser Vergrößerung war Übung notwendig, um sie zu unterscheiden. Man konnte nach und nach ein körniges Aussehen erkennen, und es zeigte sich dann, daß die Teilchen in einer raschen, tanzenden Bewegung begriffen waren.

Diffusionsversuch. Es wurde in diesem Falle kein genauer Diffusionsversuch angestellt, doch wurde beobachtet, daß das Tartrat imstande war, die Teilchen durch seine eigene Diffusion mitzutragen. Da die Diffusion des Tartrats von seiner molekularen Bewegung verursacht wird, so müssen die von diesen Molekülen ausgeübten Stöße genügt haben, die Sulfidteilchen zu bewegen.

Spektroskopische Untersuchung. Die Lösung zeigte kontinuierliche Absorption im Violett und Blau.

β) Aus angesäuertem Arsenit bereitete Lösung.

Herstellung. Arsenige Säure wurde in Ätznatron gelöst und die Lösung in Schwefelwasserstoffwasser fließen gelassen. Die Lösung wurde dialysiert, um sie von Salzen zu befreien.

Allgemeine Eigenschaften. Im allgemeinen Aussehen usw. ist diese Lösung der eben beschriebenen ähnlich. Eine

Lösung mit einem Gehalt von 5 g per Liter ist leicht herzustellen. Die von Salzen befreite Lösung hält sich merklich besser als die oben beschriebene; eine Flasche in meinem Besitze, die mit einem gewöhnlichen Pfropfen verschlossen und demnach der Oxydation etwas ausgesetzt war, wurde ein Jahr lang gehalten; es hat sich etwas Niederschlag gebildet, doch ist die Menge gering, und die Lösung war, als sie zuletzt untersucht wurde, *im Mikroskop noch immer nicht auflösbar.*

Salze verursachen, wie gewöhnlich, Koagulation.

Mikroskopische Untersuchung. Es hat sich bisher als unmöglich erwiesen, diese Lösung im Mikroskope aufzulösen. Sie bietet den Anblick einer vollkommen homogenen Flüssigkeit.

Diffusionsversuche. Diese Versuche ergaben interessante Resultate. Die Diffusionsmethode ist augenscheinlich von großem Nutzen, um zu entscheiden, ob die Lösungen nur zum Teile, oder ganz aus suspendierter, fester Substanz bestehen. Es war ganz denkbar, daß die in gewissen Fällen mit dem Mikroskop beobachteten Teilchen nur einen Bruchteil des vorhandenen Sulfides darstellten, und daß der Rest wirklich in wahrer Lösung war. Um diese Frage anzugreifen, wurde die folgende Betrachtung angestellt. Es schien möglich, daß, obgleich eine wahre Lösung unzweifelhaft diffusibel sein würde, suspendierte Teilchen sehr wahrscheinlich nicht diffundieren würden. Fand keine Diffusion statt, so war damit augenfällig bewiesen, daß das *gesamte* vorhandene Sulfid sich im Zustande der Suspension befand.

Grahams Methode für die Diffusion von Flüssigkeiten wurde benützt; die Flüssigkeit wurde in eine kleine weithalsige Flasche gefüllt, die in ein großes Becherglas gestellt und mit Wasser bedeckt wurde. Eine aus angesäuerter Arsenitlösung und Schwefelwasserstoffwasser bereitete Lösung von Arsenhydrosulfid wurde dialysiert, bis sie frei von Chloriden und Schwefelwasserstoff war. Sie blieb ganz klar im durchfallenden Lichte. Die kleine Flasche wurde mit dieser Lösung gefüllt und durch eine an einem Glasstabe befestigte Glasplatte verschlossen. Dann wurde Wasser in das Becherglas gegossen und herausgehebert, um Spuren von Sulfid zu entfernen, die beim Schließen der Flasche vergossen worden waren. Zum Schlusse wurde das Becherglas bis über das Niveau der kleinen Flasche gefüllt und die

Glasplatte sorgfältig entfernt. Nach 32 Tagen war keinerlei Spur von Diffusion wahrnehmbar; das Außenwasser blieb vollständig klar und farblos und enthielt keine Spur von Arsen. Es geht aus diesem Versuche hervor, daß das *gesamte* Sulfid im Zustande der Suspension vorhanden ist. Die schwebende Substanz zeigte kein Bestreben, sich abzusetzen. Es ist bemerkenswert, daß diese kleinen festen Teilchen, obzwar in schneller schwingender Bewegung begriffen, unfähig sind, zu diffundieren, und es ist schwer zu sagen, warum sie nicht diffundieren sollten. Man könnte erwarten, daß ein Teilchen an der Oberfläche, wo seine Bewegung in einer Richtung weniger behindert ist als in der anderen, aus der allgemeinen Oberfläche der Teilchen heraustreten würde. Dennoch ist das nicht der Fall.

Antimon.

Die einzige Antimonlösung, die man erhalten kann, ist die durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Brechweinsteinlösung gebildete[5]).

Herstellung. Man läßt eine mäßig verdünnte Lösung von Brechweinstein in gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser fließen.

Allgemeine Eigenschaften. Die Lösung hat eine schöne orangerote Farbe im durchfallenden Lichte und fluoresziert nur wenig. Sie hält sich gut, hat aber das Bestreben, kleine Mengen von Sulfid abzusetzen. Das Sulfid wird durch Kochen nicht gefällt.

Mikroskopische Untersuchungen. In diesem Falle war es wieder unmöglich, das Vorhandensein von Teilchen durch mikroskopische Untersuchung festzustellen. Die Flüssigkeit erschien vollkommen klar und homogen. Eine Dialyse von etwas Tartratlösung wurde am 1. Dezember 1890 begonnen. Es ließ sich beobachten, daß die Lösung mit fortschreitender Dialyse stärker fluoreszierend wurde. Erneuerte Behandlung eines Teiles der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff verminderte diese Fluoreszenz in keiner Weise. Am 11. Dezember wurde etwas Flüssigkeit mikroskopisch untersucht, und es war nun möglich, das Vorhandensein äußerst kleiner Teilchen zu erkennen von ungefähr denselben Dimensionen wie die in der arsenhaltigen Tartratlösung beobachteten. Nach weiterer Dialyse, bei der das ganze vorhandene Tartrat

entfernt wurde, begann das Antimonsulfid auszufallen und war nach Verlauf einiger Wochen vollständig gefällt. Dies ist von Interesse, da es zeigt, wie die unter den kleinen Teilchen stattfindende Kondensation allmählich fortschreitet. Es fand keine plötzliche oder unregelmäßige Veränderung statt, sondern dem Anschein nach eine regelmäßige Zunahme in der Größe aller Teilchen, die sehr an molekulare Kondensation erinnert. In welcher Weise das Tartrat diese Kondensation verhindert, ist schwer zu sagen.

Diffusionsversuch. Die Diffusionsmethode wurde wieder mit Erfolg benützt, um die Frage nach der Konstitution dieser Lösung zu beantworten. Da jedoch in diesem Falle die Antimonlösung nicht in Abwesenheit von Tartrat zu erhalten ist, so war der Kunstgriff notwendig, innerhalb und außerhalb der Diffusionsflasche dieselbe Konzentration an Tartrat zu haben. Dies wurde entsprechend vorgesehen. Etwas Antimonlösung wurde vom 5. bis zum 29. Juni in eine gleichkonzentrierte Tartratlösung diffundieren gelassen. Während dieser Zeit fand keine Diffusion statt. Das entscheidet die Frage, soweit die Antimonlösung in Betracht kommt, und beweist, daß sie keine wahre Lösung ist. Im weiteren Verlauf schien es denkbar, daß die Teilchen bei hoher Verdünnung vielleicht kleiner und diffusionsfähiger sein könnten. Ein Diffusionsversuch mit einer sehr verdünnten Antimonlösung wurde am 27. Juli 1891 angesetzt. Bis Oktober hatte keinerlei Diffusion stattgefunden; die Flüssigkeit in der Flasche war sogar etwas gesunken, vielleicht infolge der Verdünnung des vorhandenen Tartrates.

Wenn die Außenflüssigkeit kein Tartrat enthält, so ist sofort eine Diffusion zu beobachten.

Tyndallversuch. Tyndall hat gezeigt, daß das von feinverteilten Teilchen zerstreute Licht vollständig polarisiert ist.

Es wurde etwas Antimonlösung in einem abgeschmolzenen Rohre in den Lichtstrahl eines Kalklicht-Projektionsapparates gestellt. Das gerundete Ende des Rohres wirkt als Kondensatorlinse und gestattet, den Weg des Lichtstrahls klar zu verfolgen. In diesem Falle war derselbe durch ein schönes, mildes rotes Leuchten gekennzeichnet; das Licht desselben erwies sich bei der Untersuchung mit einem Nicol-Prisma als vollständig polarisiert. Die Lösung

besitzt daher keine wahre Fluoreszenz, sondern besteht aus äußerst kleinen schwebenden Teilchen. Die verdünntesten Antimonlösungen ergaben dasselbe Resultat. Das hierbei verwendete destillierte Wasser zeigte fast gar keinen Lichtkegel.

Filtration durch eine poröse Zelle. Eine poröse Zelle wurde durch eine Filterpumpe evakuiert gehalten und in eine frischbereitete, klar rote Antimonlösung getaucht. Das Filtrat war ganz farblos. Dieser Versuch stützt die Ansicht, daß das gesamte Antimon als Suspension vorhanden ist.

Koagulationsversuch. Als weiteres Mittel zur Prüfung des Lösungszustandes des Sulfids wurde dessen plötzliche Koagulation benützt. Eine derart koagulierte wahre Lösung[0]) sollte Wärme entwickeln. Es wurden sorgfältige Versuche über die Koagulation einer konzentrierten Antimonlösung mittels einiger Tropfen Chlorkalzium angestellt. Hierbei konnte nicht die geringste Änderung der Temperatur beobachtet werden, obzwar eine Änderung von 0,02° mit dem hierzu verwendeten Thermometer leicht entdeckt werden konnte.

Spektroskopische Untersuchung. Wie alle anderen untersuchten Sulfidlösungen gab diese Flüssigkeit kontinuierliche Absorption im Violett und Blau.

Arsen (γ).

In diesem Falle wurden die Lösungen aus reiner in Wasser gelöster arseniger Säure erhalten. Die Säure wurde durch fortgesetztes Kochen gelöst, und unter diesen Bedingungen lassen sich konzentrierte Lösungen erhalten.

Herstellung. Die arsenige Säure floß in gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, durch welches ein stetiger Strom des Gases geleitet wurde. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wurde dann durch einen Wasserstoffstrom verdrängt.

Allgemeine Eigenschaften. Im Aussehen ist diese Lösung (α) und (β) ähnlich. Man erhält leicht Lösungen von 11 bis 12 g per Liter. Eine konzentrierte Lösung, die im abgeschmolzenen Kolben vier Monate aufbewahrt wurde, hat nur eine Spur von Niederschlag abgesetzt. Schwächere Lösungen, die dieselbe Zeit aufbewahrt wurden, sind fast ganz unverändert. Die Haltbarkeit der Lösungen variiert jedoch etwas. Obzwar sie im durchfallenden Lichte klar sind, haben die konzentrier-

teren Lösungen im auffallenden Lichte ein trübmilchiges Aussehen.

Die Lösung wird beim Kochen nicht gefällt, aber Zusatz gewisser Salze bewirkt rasche Fällung. Chlorkalzium ist auch hier wieder besonders wirksam.

Mikroskopische Untersuchung. Unter dem Mikroskope ist, wie nach dem Verhalten von (β) zu erwarten war, nichts von dem Vorhandensein von festen Teilchen zu sehen.

Diffusionsversuche. Im Hinblick auf die regelmäßig bei anderen Versuchen erzielten Resultate schien es kaum der Mühe wert, diese Lösung der Diffusion zu unterwerfen. Ich entschloß mich jedoch, den Versuch auszuführen. Es wurde derselbe Apparat benützt wie für das Arsen (β). Zu meiner Überraschung war am nächsten Tage merkliche Diffusion zu beobachten. Es schien knapp möglich, daß die Diffusion durch irgendeine Verunreinigung verursacht wurde. Ein anderes Muster von zweimal sublimiertem Arsenoxyd wurde deshalb verwendet und wurde nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff durch einen Strom von Wasserstoff sehr sorgfältig von überschüssigem Gase befreit. Dieses Präparat diffundierte jedoch wieder merklich im Verlaufe einiger Tage.

Es schien mir möglich, daß sich anfänglich vielleicht eine kleine Menge echter Lösung bildete, die bei der Aufbewahrung verschwinden würde. Um der weiteren Kondensation Zeit zu geben, wurde ein Quantum der wie oben beschrieben bereiteten Sulfidlösung Ende Juli im abgeschmolzenen Kolben verwahrt. Am 14. Oktober wurde der Kolben geöffnet und die Flüssigkeit in die kleine Diffusionsflasche gefüllt. Letztere wurde dann in üblicher Weise mit einer Glasplatte verschlossen, mit destilliertem Wasser überschichtet und bis zum nächsten Tage bedeckt gelassen, um die Zimmertemperatur anzunehmen. Am 15. Oktober um ein Uhr wurde der Deckel der Diffusionsflasche entfernt; die Außenflüssigkeit war vollkommen farblos geblieben. Am nächsten Tage hatte merkliche Diffusion stattgefunden, die von Tag zu Tag zunahm. Es war schon früher beobachtet worden, daß sich die Sulfidlösung bei fortgesetzter Diffusion unter Luftzutritt veränderte, so daß in der Außenflüssigkeit arsenige Säure vorgefunden wurde. Im vorliegenden Falle wurde die Diffusion daher am 26. Oktober abgebrochen, zu welcher Zeit die Außenflüssigkeit tief gefärbt war. Die Diffusion ist

natürlich langsam, doch sind die folgenden Zahlen angeführt, um eine angenäherte Idee vom Verlaufe derselben zu geben. Die Diffusion nahm 11 Tage in Anspruch. Der Hauptzweck des Versuches war der, festzustellen, ob ein wägbares Quantum diffundierte.

Inhalt der kleinen Flasche	As_2S_3 in der Flasche	Volum der Außenflüssigkeit
77 ccm	0,8210 g	850 ccm

As_2S_3 in der Außenflüssigkeit	Durchmesser der Flasche
0,1185 g	80 mm

Die Diffusion einer Dichromatlösung ähnlicher Konzentration würde in fünf bis sechs Tagen beendigt sein.

Wir haben hier die recht bemerkenswerte Tatsache, daß Teilchen, die so klein sind, daß sie nach Art von Flüssigkeitsmolekülen diffundieren, sich dennoch bei Anwendung anderer Proben als feste Teilchen herausstellen. Daß die Diffusion wirklich durch die Bewegung der Teilchen selbst und nicht durch jene der Wassermoleküle verursacht wird, wird durch die vorhergegangenen Diffusionsversuche ganz klar bewiesen. So wurde z. B. beim Antimonsulfid gefunden, daß die diffusible Substanz (saures Kaliumtartrat) das Sulfid mitführen konnte, wenn es in der kleinen Flasche allein, aber nicht, wenn es in beiden Flüssigkeiten in gleicher Konzentration vorhanden war.

Tyndallversuch. Wurde der Strahl eines Kalklichtes durch die diffusible Arsenlösung geworfen, so war der Weg desselben durch ein weiches gelbes Licht erkennbar, welches bei der Untersuchung mit einem Nicol vollständig polarisiert gefunden wurde. Dies ist ein positiver Beweis für das Vorhandensein fester Teilchen, doch wie ist es zu beweisen, daß keine wahre Lösung zugegen ist? Die Analogie drängt zu dem Schlusse, daß diese Lösung den übrigen darin ähnlich sein wird, daß sie eher homogen, als teilweise aus wahrer Lösung und teilweise aus schwebenden festen Teilchen zusammengesetzt ist. Doch ist etwas mehr als dies erforderlich.

Es ist augenscheinlich, daß wenn eine wahre Lösung vorhanden ist, diese sich *zuerst* bilden wird, wenn man die arsenige Säure langsam in das Schwefelwasserstoffwasser fließen läßt. Es sollten demnach in einer sorgfältig auf

diese Weise zubereiteten sehr verdünnten Lösung keine Teilchen vorhanden sein, die durch einen Lichtstrahl sichtbar gemacht werden können. Es wurde demgemäß eine verdünnte Lösung von arseniger Säure sehr langsam in Schwefelwasserstoffwasser fließen gelassen. Auf diese Weise wurde eine äußerst verdünnte, blaßgelbe Lösung von Arsensulfid erhalten *). Als diese mit dem Lichtstrahl untersucht wurde, strahlte der Weg desselben noch immer ein sanftes polarisiertes Licht aus. Dies gestattet kaum, daran zu zweifeln, daß die diffusible Sulfidlösung ganz aus Teilchen besteht, die genügend groß sind, um Licht zu zerstreuen. Die Tatsache, daß die Lösung nach langer Aufbewahrung noch immer die Fähigkeit zu diffundieren bewahrt, deutet auch entschieden darauf hin, daß diese Fähigkeit nicht von der Anwesenheit einer kleinen Menge anfänglich gebildeter wahrer Lösung herrührt. Es wäre unbegreiflich, daß eine Lösung, die so wenig stabil ist, daß sie gleich nach der Bildung selbst in höchster Verdünnung teilweise gefällt wird, in Gegenwart des festen Körpers in verhältnismäßig großen Mengen sich monatelang halten sollte.

Koagulationsversuch. Es schien möglich, durch plötzliche Koagulation der Flüssigkeit vielleicht Aufschluß über den Zustand des Sulfids zu gewinnen. Es wurden sorgfältige Koagulationsversuche mit ein paar Tropfen Chlorkalzium angestellt, doch war nicht die geringste Änderung der Temperatur zu bemerken.

Anwendung der Raoultschen Methode. Es wurde keine merkbare Gefrierpunktserniedrigung beobachtet.

Einige allgemeine Eigenschaften der Sulfidlösungen.

Es ist bereits bemerkt worden, daß diese Lösungen von Salzen und Säuren gefällt werden. Diese Körper sind jedoch als Fällungsmittel durchaus nicht gleich wirksam. Die folgenden Substanzen wurden einer Arsensulfidlösung (β) zugesetzt mit den nachstehenden Resultaten:

*) Diese verdünnten Arsenlösungen sind schön klar und durchsichtig und sind dem Aussehen nach vollkommene Lösungen.

Fällen (aber manchmal nur, wenn konzentriert):	Fällen nicht:
Chlorkalzium (sofort)	Natriumborat
Chlornatrium	Natriumazetat
Chlorammonium	Ammoniumsukzinat
Chromalaun	Gallussäure
Natriumphosphormolybdat	Alkohol
Natriumphosphat	

Läßt man die Lösungen vollständig gefrieren, so wird fast das ganze Sulfid gefällt [7]. Die Ähnlichkeit der Absorptionsspektra ist bereits erwähnt worden. Beim Abdampfen im Vakuum hinterlassen Arsen- und Quecksilbersulfid eine kolloide Masse.

Zusammenfassung.

Es ist gezeigt worden, daß die untersuchten Sulfidlösungen ganz aus sehr kleinen festen Teilchen bestehen, die in jedem einzelnen Falle durch den Tyndallversuch wahrnehmbar gemacht werden.

In zwei Fällen, beim Quecksilber und beim Arsen (β) waren die Teilchen mikroskopisch bei hoher Vergrößerung sichtbar, und es wurde beobachtet, daß sie, soweit sich dies bestimmen ließ, von derselben Größe und alle in schneller schwingender Bewegung begriffen waren. In einem Falle, beim Antimon, wurde die Kondensation dieser Teilchen von solchen, die unter dem Mikroskope unsichtbar waren, zu gerade sichtbaren und schließlich zu größeren, die sich als Niederschlag absetzten, verfolgt.

Beim Arsen (γ) sind die Teilchen so fein oder schwingen so rasch, daß sie das Verhalten von Flüssigkeitsmolekülen vortäuschen. Sie sind fähig, zu diffundieren und behalten diese Fähigkeiten auch nach längerer Aufbewahrung.

Die augenfälligen theoretischen Folgerungen aus diesen Versuchen sollen in der folgenden Arbeit erörtert werden, in der eine Anzahl von Beobachtungen an kolloiden Lösungen mitgeteilt werden soll. Zum Schluß sei jedoch auf folgendes hingewiesen: während Schwefelwasserstoff imstande ist, Quecksilbersulfid in feine schwingende Teilchen im Zustande sehr vollkommener Suspension zu zerteilen, und Arsensulfid im Zustande so vollkommener Suspension bestehen kann,

daß es das Phänomen der Diffusion zur Schau trägt, dabei aber doch im Tyndallkegel feste Teilchen zeigt, so kann man sich leicht vorstellen, daß der Vorgang der Zerteilung noch weiter fortgeschritten ist und der Tyndallversuch nicht mehr ausreicht, um die suspendierten Teilchen sichtbar zu machen. Wenn man noch einen Schritt weitergeht, so scheint kein befriedigender Grund vorhanden, die Existenz irgendeiner scharfen Grenze zwischen Lösung und Pseudolösung anzunehmen. Es ist durchaus möglich, daß die eine durch unmerkliche Abstufungen in die andere übergeht[8]. In diesem Falle wird die schwingende Bewegung dieser Teilchen, die so auffallend an Molekurlarbewegung erinnert, ein Phänomen von besonderem Interesse. Dieser Gegenstand soll zweckmäßiger in der folgenden Arbeit behandelt werden.

University College, London.

Anmerkungen.

Samuel Ernest Linder wurde am 25. September 1868 zu Buckhurst Hill in der Grafschaft Essex geboren. Er besuchte die Schule daselbst, später die bekannte Schule in Mill Hill und studierte von 1886 bis 1890 am University College der Universität London Chemie, zuerst bei Prof. Alexander Williamson und später bei Prof. (Sir) William Ramsay. Hier erhielt er im Jahre 1887 die goldene Medaille für Chemie, im Jahre 1888 die goldene Medaille für analytische Chemie und außerdem ein Stipendium im Betrage von £ 50.— von der Clothworkers' Company. Er promovierte zum „Bachelor of Science". 1890—1891 war er in der chemischen Fabrik von Allhusen in Gateshead bei Newcastle-on-Tyne tätig und kehrte dann auf ein Jahr nach University College zurück. Im Jahre 1892 wurde er zum Assistenten des „Chief Inspector of Alkali etc. Works" *) ernannt, welchen Posten er noch jetzt bekleidet. Als solcher war er mit der Ausarbeitung der technischen und analytischen Methoden für die diesem Amte obliegenden Untersuchungen betraut. Die diesbezüglichen Arbeiten wurden als „Memoranda" im Jahresberichte des Chief Inspectors veröffentlicht und betreffen u. a. die Analyse von ammoniakalischen Wässern aus Gaswerken, das Claussche Verfahren, die Wirkung von HCH auf Dampf, die Reinigung von Leuchtgas mittels Eisenoxyd, die direkte Herstellung von Ammoniumsulfat, die Verwendung von hemmenden Zusätzen beim Beizen von Stahlblechen. Viele der analytischen Methoden haben sich in England als Standardmethoden eingebürgert.

Die hier übersetzten Arbeiten mit Harold Picton wurden zum Teil am University College und zum Teil im Regierungslaboratorium ausgeführt.

---

*) Dieses Amt wurde durch den „Alkali Act" vom 28. Juli 1863 geschaffen, dessen Zweck es war, „eine wirksamere Kondensation von Salzsäuregas in Alkaliwerken herbeizuführen". Das Gesetz bestimmte, daß „jedes Alkaliwerk muß so betrieben werden, daß nicht weniger als 95% der entwickelten salzsauren Gase kondensiert werden zur Zufriedenheit des Inspektors, welcher sich hiervon durch eine von ihm selbst oder einem Unterinspektor ausgeführte Untersuchung überzeugt". Die Funktionen des Amtes sind allmählich bedeutend erweitert und auf andere chemische Betriebe ausgedehnt worden.

Harold Picton wurde am 17. Juli 1867 in Leicester geboren. Er wurde an der University College School, London, erzogen, studierte 1883—1886 am University College der Universität und promovierte dort zum „Bachelor of Science (Honours in Chemistry)". Hierauf war er einige Jahre als Assistent am University College tätig und veröffentlichte im Jahre 1889 „The Story of Chemistry". Im Jahre 1893 wurde er Lehrer an einer Londoner Schule.

Außer den hier übersetzten Arbeiten veröffentlichte Picton mit S. E. Linder noch „Some Metallic Hydrosulphides" (Journ. Chem. Soc. 61, 114 [1892]) sowie den dritten und vierten Teil von „Solution and Pseudo-Solution" (Journ. Chem. Soc. 71, 508 [1897]; 87, 1924 [1905]).

Seit dem Ausbruche des Weltkrieges war Picton eifrig bestrebt, den Frieden und ein besseres Einvernehmen mit Deutschland herbeizuführen. Im Frühjahr 1919 veröffentlichte er „The Better Germany in War Time", welches Buch auch in auszugsweiser Übersetzung in den „Süddeutschen Monatsheften" erschienen ist. In diesem Sinne ist auch seine Ansprache an die zweite Hauptversammlung der Kolloidgesellschaft in Jena am 29. September 1928 (Koll.-Zeitschr. 88, 257 [1928]) gehalten.

---

[1]) S. E. Linder und H. Picton, Some Metallic Hydrosulphides, Journ. Chem. Soc. 61, 114 (1892).

[2]) Man vergleiche diese Methoden mit den von C. Winßinger beschriebenen (S. 53—55).

[3]) Dies ist wohl der erste Hinweis auf die Brownsche Bewegung der Teilchen eines Suspensoidsoles. Wm. Ramsay, in dessen Laboratorium diese und die folgende Arbeit ausgeführt wurden, hielt am 4. Februar 1892 einen Vortrag über „Pedetic Motion in relation to colloidal Solutions" vor Chemical Society (Chem. News 65, 90 (1892), in den Trans. Chem. Soc. nicht in extenso abgedruckt), in welchem er die Ergebnisse von Linder und Pictons Arbeiten erwähnte und zu den folgenden Schlüssen gelangt: Die Bewegung ist abhängig von der Masse und Dichte der Teilchen und von der Natur des Mediums; bei Abwesenheit von Elektrolyten findet anscheinend keine Berührung zwischen den Teilchen statt; Elektrolyte beeinflussen die Bewegung der Teilchen nicht direkt, sondern vielleicht durch Zerstörung der Komplexe von Teilchen und Wasser. Ramsay erwähnt H. Quinckes Versuche über die Elektrophorese von suspendierten Teilchen, auf die er seine Schüler nicht aufmerksam gemacht zu haben scheint (vgl. Anmerkung S. 116), und spricht ferner die Ansicht aus, daß die Teilchen einen Druck auf die Gefäßwandungen veranlassen müssen. Er schließt mit dem folgenden Passus: „Ich bin dazu

geneigt, zu schließen, daß Lösung nichts weiter ist als Zerteilung und Vermischung, veranlaßt durch Anziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz, begleitet von pedetischer (d. i. Brownscher) Bewegung; daß der wahre osmotische Druck wahrscheinlich noch nie gemessen worden ist, und daß man einen kontinuierlichen Übergang von sichtbaren, suspendierten Teilchen bis zur Lösung verfolgen kann; daß in den Worten des alten Satzes: „Natura nihil fit per saltum".

4) Die Ergebnisse dieses Versuches sowie der weiteren mit der porösen Zelle angestellten sind nicht leicht zu deuten. Nach H. Bechhold (Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 332 [1908]) liegen die Porendurchmesser von Chamberland- und Reichelkerzen zwischen 0,4 und 0,12 μ. Selbst bei der unteren Grenze ist es schwer zu begreifen, daß hier und später beim Hämoglobin *ausschließlich* farblose Flüssigkeit durchlief, obzwar eine allmähliche Verstopfung der Filterporen nichts Ungewöhnliches an sich hätte. Koagulation, infolge Entladung durch das Filtermaterial, ist hier und bei den übrigen Sulfidsolen ausgeschlossen, da sie negativ geladen sind.

5) Vgl. die Arbeit von H. Schulze: Antimontrisulfid in wäßriger Lösung S. 23.

6) Dieser Versuch ist natürlich insofern nicht beweiskräftig, als eine wahre Lösung nicht „koaguliert" werden kann. Der Verfasser denkt hier wohl an das Auskristallisieren einer übersättigten Lösung, läßt aber nirgends durchblicken, daß er die Sulfidlösungen etwa als solche ansieht. Abgesehen von der sehr problematischen Verringerung der Phasengrenzfläche läßt sich a priori kein Grund angeben, warum bei der Koagulation Wärme freiwerden sollte.

7) Koagulation beim Gefrieren eines Suspensoidsols scheint zum erstenmal von W. Muthmann (an Silbersolen) beschrieben worden zu sein (Zur Frage der Silberoxydulverbindungen, Ber. 20, 983 [1887]). Die Koagulation war wie beim Arsentrisulfid irreversibel, doch hat A. J. A. Prange beobachtet, daß nach Carey Lea hergestelltes Silber sich nach dem Auftauen ziemlich gut peptisieren läßt (Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 9, 126 [1900]).

8) Dies ist auch Wm. Ramsays Ansicht, vgl. Anmerkung (3).

Lösung und Pseudo-Lösung.

Erster Teil.

Von **Harold Picton** und **S. Ernest Linder.**

(J. Chem. Soc. 61, 148 [1892]).

Einleitung.

In der vorhergehenden Arbeit hat der Eine von uns drei spezielle Fälle von scheinbarer Lösung untersucht, nämlich jene von Quecksilber-, Antimon- und Arsensulfid. Diese Flüssigkeiten, die in mancher Hinsicht gewöhnlichen kolloiden Lösungen ähneln, boten, wie gefunden wurde, eine Reihe dar, welche von einem Zustande der Zerteilung, der nicht zu fein war, um die Beobachtung unter dem Mikroskope zu gestatten, zu Teilchen überging, die so fein waren, daß sie nach Art gewöhnlicher Lösungen diffundierten. Es wurde gefunden, daß Arsen an sich sogar fähig war, uns drei Typen der Lösung zu bieten, die in der Arbeit als Arsensulfid α, β und γ gekennzeichnet wurden. Arsen α besteht aus Teilchen, die unter dem Mikroskope gerade sichtbar sind, Arsen β enthält keine sichtbaren Teilchen, während Arsen γ so kleine Teilchen enthält, daß es diffundiert. Der Fall des Quecksilbersulfids war besonders interessant, da das Sulfid, nach der Fällung, sich leicht in Schwefelwasserstoffwasser löst und in dieser Lösung die schwingenden Teilchen unter dem Mikroskope klar zu erkennen sind (siehe die vorhergehende Arbeit).

Es liegt hier etwas vor, was eine Übergangsstufe zu den wahren Lösungen zu sein scheint. Es drängt sich Einem sofort der Gedanke auf, daß der Zustand der Pseudolösung bei immer weiter getriebener Verteilung allmählich in den der wahren Lösung übergehen würde, bis die Substanz vielleicht zum Schlusse in Jonen dissoziiert sein könnte. Es wäre augenscheinlich eine Aufgabe von nicht geringem Interesse, diese Stufen etwas weiter zu verfolgen. Wenn man sich fragt, welche Lösungen am wahrscheinlichsten Zwischen-

stufen des Lösungsphänomens vom Arsen γ zur wahren Lösung bilden dürften, so bietet sich sogleich der Fall der gewöhnlichen kolloiden Lösungen dar. Die Untersuchung über die Natur der eben beschriebenen Sulfidlösungen war demgemäß noch nicht weit vorgeschritten, ehe wir uns entschlossen, einige Versuche an verschiedenen kolloiden Lösungen an dieselbe anzuschließen. Mehrere von diesen sind jetzt untersucht worden, und wir haben auch interessantes Material über den Übergang von kolloiden zu kristalloiden Lösungen gesammelt, einen Teil wovon wir der Gesellschaft in der vorliegenden Arbeit unterbreiten wollen.

Bevor wir unsere eigenen Arbeiten beschreiben, wird es zweckmäßig sein, einen kurzen Überblick früherer Arbeiten über den Gegenstand zu geben.

Graham nahm, wie bekannt, an, daß die Nichtdialysierbarkeit der Kolloide durch die Größe ihrer Moleküle verursacht sei, welche er als zu groß betrachtete, um durch die Poren der Membran durchzugehen. Das Phänomen der kolloiden Lösung ist seit langer Zeit in ein gewisses Geheimnis gehüllt gewesen, und es ist in neuerer Zeit immer augenscheinlicher geworden, daß die Kolloide Substanzen von sehr hoher molekularer Komplexität sind. Die Theorie hat zwischen zwei Annahmen geschwankt: sehr große Molekülaggregate, oder sehr kleine Teilchen. Die beiden Theorien mögen vielleicht letzten Endes auf eins hinauskommen.

Ostwald (Lehrb. d. allg. Chem., 1, 52) und Paterno (Z. f. physikal. Chem., 4, 457) äußern beide die Ansicht, daß kolloide Lösungen wahrscheinlich aus sehr fein verteilter, fester Substanz im Zustande der Suspension bestehen. Experimentelles Beweismaterial hat jedoch fast vollständig gefehlt.

Barus und Schneider, in einer Arbeit über kolloides Silber in der Zeitschrift für physikalische Chemie (8, 278) haben versucht, diese Lücke auszufüllen. Sie vertreten die Anschauung, daß kolloide Lösung nur eine Art Suspension ist*). Wir stimmen in den Hauptzügen ihrer Erörterung bei,

*) Um Mißverständnissen vorzubeugen, möchten wir erwähnen, daß unsere Arbeiten über Sulfide (siehe die vorhergehende Arbeit) 1888 begonnen wurden, und daß die vorliegende Arbeit schon in Vorbereitung war, ehe wir auf diese Abhandlung aufmerksam gemacht wurden.

müssen jedoch gegen einen Teil ihrer Arbeit Stellung nehmen. Wir wollen dieselbe hier kurz prüfen. Barus und Schneider haben besonders Carey Lea's lösliches Silber untersucht. Ihre Lösungen wurden hergestellt durch Reduktion mit Ferrozitrat und Wiederauflösung des derart gefällten Silbers. Ihre Lösung ist in vielen Punkten den, vom Einen von uns in der vorhergehenden Arbeit erörterten, Sulfidlösungen ähnlich. Sie fluoresziert etwas, wird durch Zusatz gewisser Substanzen, und auch durch Gefrieren, koaguliert, setzt sich jedoch von selbst nicht ab. Die Lösung ist jedoch nicht so gut zur genauen chemischen und physikalischen Untersuchung geeignet, da man sie nicht frei von Eisensalzen erhalten kann.

Der experimentelle Teil der Arbeit zerfällt in zwei Teile: erstens Versuche über den elektrischen Widerstand der Silberlösung, und zweitens Versuche über die Sedimentierung der Lösung nach teilweiser Koagulation. Die Autoren finden, daß das Silber in der Lösung als Nichtleiter wirkt; ja nach den Versuchen wird der Widerstand sogar um so größer, je konzentrierter die Silberlösung ist. Dies ist ein wenig unverständlich, doch werden die Messungen durch das Vorhandensein von Elektrolyten in der Lösung kompliziert. Aus der Tatsache, daß das metallische Silber in der Lösung nicht als Leiter fungiert, schließen sie, daß es nicht im Molekularzustande, sondern in Form von kleinen, schwebenden Teilchen vorhanden ist. Diese Schlußfolgerung scheint uns jedoch keineswegs zwingend, denn welche Tatsachen liegen vor, die zu der Annahme führen würden, daß Silber im Zustande wahrer Lösung als Leiter wirkt?

Die Koagulation von Pseudolösungen auf Zusatz gewisser Salze oder Säuren kann nicht einfach einer verringerten Viskosität des Wassers zugeschrieben werden, da die hierzu nötigen Spuren von Säure oder Salz ganz unzureichend sein würden, eine so tiefgehende Wirkung hervorzurufen. Dies war schon früher von Barus bewiesen worden. Die Autoren nehmen an, daß die Koagulation der Abscheidung der Teilchen zuzuschreiben ist.

Um zu einer Vorstellung von der Größe der Silberteilchen zu gelangen, benützen die Autoren die folgende Gleichung:

$$x = \frac{2}{9\eta} r^2 (\varrho - \varrho') g ,$$

in welcher:

x = Fallgeschwindigkeit des Teilchens
η = Viskosität des Suspensionsmittels
ϱ = Spezifisches Gewicht des Teilchens
ϱ' = Spezifisches Gewicht des Mittels
r = Radius des Teilchens.

Nun sind x, η, ϱ und ϱ' konstant, g ist offenbar eine Konstante, und demnach ist nur r veränderlich.

Da die Silberteilchen sich nicht absetzen, so muß jede Rechnung an einer teilweise koagulierten Lösung angestellt werden. Durch Einsetzen der Werte in die obige Gleichung und auf Grund von Kohlrauschs Wert für die Größe des Wassermoleküls finden sie, daß der Durchmesser der Teilchen in der *koagulierenden* Silberlösung so klein sein mag wie der von 70 Wassermolekülen. Berechnungen dieser Art haben einen großen Reiz, doch zweifeln wir stark an der Gültigkeit der obigen Gleichung[1]). Aus der Tatsache, daß das Lösungsmittel diese feine Zerteilung bewirken kann, geht augenscheinlich hervor, daß irgendeine Wechselwirkung zwischen der festen Substanz und dem Lösungsmittel stattfindet, während die Gleichung keine solche voraussetzt. Die weitere Tatsache, daß unter dem Miskroskope sichtbare Teilchen so wenig Bestreben zeigen, sich abzusetzen, scheint ebenfalls nicht mit den Annahmen der Gleichung vereinbar*).

Prange wird von den Autoren zitiert und soll Freiwerden von Wärme bei der Koagulation der Silberlösung beobachtet haben. Er soll auch beim Tyndallversuche ein negatives Resultat erhalten haben (Rec. d. Trav. Chim. des Pays-Bas, 9, 125).

Die in der oben erwähnten Arbeit am stärksten betonten Ergebnisse scheinen uns entschieden nicht entscheidend. Es ist außerdem erwähnenswert, daß sich durch diese ganze Arbeit die Annahme zieht, daß die Lösung, falls sie sehr kleine Teilchen enthält, eine *bloße* mechanische Suspension und nichts weiter ist. Eine derartige Annahme scheint uns mit den Tatsachen ganz unvereinbar. Es findet zwischen Lösungsmittel und fester Substanz eine, *nicht ausschließlich mechanische*, Reaktion statt, selbst in kolloiden Lösungen.

---

*) Vergl. einige in der Diskussion dieser Arbeit erwähnte Beobachtungen von Jackson (Proc. Chem. Soc. 1891, 178).

Andernfalls würde die Wiederauflösbarkeit gefällter Kolloide unmöglich werden, und die außerordentliche Haltbarkeit gewisser kolloider Lösungen wäre sehr schwer zu erklären. Außerdem wird in der nachstehenden Arbeit, wenigstens für einen Fall, gezeigt werden, daß unzweifelhafte molekulare Anziehung oder chemische Verbindung zwischen dem Kolloid und dem Lösungsmittel eintritt.

Allgemeine Bemerkungen.

Es ist unsere Absicht, in diesem Teile der Arbeit die von Einem von uns begonnene Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Suspension und Lösung weiterzuführen. Wir haben jetzt einen allgemeinen Überblick des Feldes gewonnen und beabsichtigen in diesem Abschnitte den Übergang von augenfälliger Suspension zur wahren kolloiden Lösung weiter zu verfolgen, sowie den Versuch zu machen, diesen anscheinend kontinuierlichen Übergang in das Gebiet der kristalloiden Lösung zu verfolgen. Da es unsere Absicht ist, diesen kontinuierlichen Übergang zu erforschen, anstatt einzelne Fälle zu untersuchen, so haben wir in dem vorliegenden Teil die an typischen Beispielen erzielten Ergebnisse aufgenommen und behalten uns die Prüfung einer größeren Auswahl von Einzelfällen für eine spätere Gelegenheit vor.

Alles, was auf den *Mechanismus* der Lösung Licht werfen kann, muß von Interesse sein. Wir haben es unternommen, die verschiedenen Zustände der Suspension und der Lösung durch ihre Stufen zu verfolgen, in der Hoffnung, daß eine genaue Untersuchung der Veränderungen, die beim Übergang von einer Stufe zur anderen stattfinden, etwas Licht auf die schwierige Frage: Was geschieht, wenn sich ein Körper auflöst? werfen könnte.

Die Fragen, zu denen wir in diesen Untersuchungen die Antworten suchen, sind etwa die folgenden:

Was ist das Wesen der kolloiden Lösung? Ist die in diesen Lösungen gelöste feste Substanz in Form von feinen Teilchen vorhanden, die durch optische oder andere Mittel unterscheidbar sind? Falls dies die Zusammensetzung irgendeiner kolloiden Lösung wäre, würde es möglich sein, in irgendeinem Falle diese Teilchen unter dem Mikroskope zu sehen? Existiert die gelöste Substanz in irgendeiner kristalloiden Lösung in Form von Teilchen, die auf irgend-

einem Wege unterschieden werden können? Kann es eine vollständig kontinuierliche Abstufung von der Suspension bis zur kristalloiden Lösung geben? Angenommen, daß sich eine derartige Reihe finden ließe, was ist die Natur der Kräfte, durch welche, bei den niedrigsten Lösungsstufen, die Teilchen in der Schwebe erhalten werden? Was ist die Natur dieser feinen Teilchen, falls sie existieren?

Wir hoffen in den folgenden Seiten zu zeigen, daß diese Fragen beantwortet werden können.

Versuchsresultate.

Die bisher untersuchten Kolloide haben den Verdacht bestätigt, der sich bei der Erforschung der Sulfidlösungen erhob. Die vorliegende Arbeit handelt nur von den wenigen bisher untersuchten Fällen und kann keinerlei Anspruch darauf erheben, erschöpfend zu sein. Die Resultate der ausgedehnteren Untersuchung sowohl über kolloide Lösung als auch womöglich über ihren Übergang in kristalloide Lösung wollen wir im zweiten Teile dieser Arbeit niederlegen, den wir der Gesellschaft in nicht zu ferner Zeit zu unterbreiten hoffen. Im vorliegendem Teile wollen wir kurz die an den bereits untersuchten Lösungen erzielten Ergebnisse mitteilen. Von organischen Kolloiden sind die folgenden untersucht worden.

Eisenhydroxyd.

Das Hydroxyd wurde mittels Ammoniak aus einer Eisenchloridlösung gefällt, gut gewaschen und dann in eine Eisenchloridlösung getan, in der es sich bald auflöste[2]). Ein Teil davon wurde untersucht, ohne das überschüssige Eisenchlorid auszudialysieren, während ein weiterer Anteil dialysiert wurde, bis das Außenwasser keine Spur von Chlorid enthielt.

Die Lösung fluoreszierte in beiden Fällen, war jedoch vollkommen klar im durchfallenden Lichte.

Mikroskopische Untersuchung. Eine tausendfache Linearvergrößerung war ganz unzureichend, um irgendeinen Mangel an Homogenität in der Struktur der Lösung erkennen zu lasssen.

Tyndallversuch. Ein Rohr, das undialysierte Lösung enthielt, wurde abgeschmolzen und mit einem Lichtstrahl

untersucht, in derselben Weise wie die Sulfidlösung (siehe oben). Ein Aufleuchten in der Bahn des Strahls wurde beobachtet; das Licht desselben war vollständig polarisiert. Um dieses Resultat zu bestätigen, wurde ein Teil der untersuchten Flüssigkeit mit Salzsäure behandelt, bis das Hydroxyd gänzlich gelöst war. Die Bahn des Strahls war nicht mehr sichtbar, abgesehen von einem sehr schwachen Kegel, der immer, selbst bei destilliertem Wasser, zu beobachten ist. Die dialysierte Lösung zeigte den Strahl so auffallend, daß es genügte, das Rohr unter eine gewöhnliche Gasflamme zu halten, um die Erscheinung zu sehen.

Filtration durch eine poröse Zelle. Eisenchloridlösung wurde mit Hydroxyd gesättigt und die Flüssigkeit dialysiert. Das Chlorid war offenbar zum größten Teile an das Hydroxyd gebunden, denn es wurde nur eine geringe Diffusion beobachtet. Die Dialyse wurde fortgesetzt, bis die Außenflüssigkeit keine Spuren von Eisen oder Chlorid enthielt. Die dialysierte Flüssigkeit hatte im durchfallenden Lichte eine klare, tief rubinrote Farbe. Sie wurde unter Druck durch eine poröse Zelle filtriert. Das Filtrat enthielt keine Spur von Eisen oder von Chlorid. Das übrig gebliebene Chlorid war daher augenscheinlich an das Hydrat gebunden. Kein Anteil der Verbindung ist in genügend fein verteiltem Zustande vorhanden, um durch die poröse Zelle durchzugehen[3]).

Koagulationsversuch. Die Lösung wird von Chlorkalzium leicht koaguliert. Bei der Koagulation fällt das gesamte Eisen aus der Lösung; die filtrierte Flüssigkeit enthält kein Eisen. Die Moleküle der Verbindung von Hydroxyd und Chlorid koagulieren ohne Dissoziation. Es ist demnach ganz klar, daß in diesem Falle eine chemische Anziehung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels (Eisenchlorid) und denen der festen Substanz (Eisenhydroxyd) besteht.

Der Koagulationsvorgang ist von keiner Wärmeentwicklung begleitet. Die Moleküle oder Teilchen sind zu groß, um bei ihrer Kondensation eine merkliche Wärmemenge zu entwickeln.

Diffusionsversuch. Etwas von dem dialysierten Hydroxyd wurde an einem Sonnabend zur Diffusion, ohne Membran, angesetzt. Am folgenden Montag hatte keine Diffusion stattgefunden. Dies weist dem Verteilungszustande eine niedrigere Stufe an, als jene des diffusiblen Arsensulfides. Andererseits

mag das Resultat aber auch einer geringeren Schwingungszahl, ohne Zunahme der Größe, zuzuschreiben sein.

Kristallisierbarkeit der Lösung. Es wird behauptet, daß eine konzentrierte Lösung von Eisenhydroxyd in Eisenchlorid beim Verdampfen im Vakuum kristallinische Tafeln der Verbindung 9 Fe_2O_3, $FeCl_3$ hinterläßt*). Wenn dies richtig ist, so liegt hier der bemerkenswerte Fall von Kristallisation eines Körpers vor, dessen Molekülaggregate genügend groß sind, um Licht zu zerstreuen, wie der Tyndallversuch beweist. Da das obiger Formel entsprechende Verhältnis von Chlorid wahrscheinlich größer war als das in unserer Lösung, so wurde einer Probe des kolloiden Hydroxydes ein bedeutender Überschuß von Eisenchlorid zugesetzt, um eine etwaige Änderung im Charakter der Lösung zu bestimmen. Letztere wurde sofort nach dem Zusatze im Lichtstrahle untersucht. Sie bot denselben Anblick wie das ursprüngliche Hydroxyd. Nach Verlauf von zwei oder drei Tagen wurde sie wieder untersucht. Es wurde noch immer derselbe Lichtkegel beobachtet.

Chromichlorid.

Im Verlaufe der Zubereitung von kolloidem Chromhydroxyd hatten wir Gelegenheit, gewisse Beobachtungen über die Löslichkeit des Chromichlorides zu machen. Bekanntlich führt anhaltendes Kochen mit Wasser nur allmähliche Auflösung des Chromichlorids herbei. Auf Zusatz einer Spur von Chromochlorid jedoch löst es sich bedeutend rascher. In unserem Falle wurde etwas schön kristallinisches „resublimiertes“ Chromichlorid mit Wasser behandelt und dann etwas Chromoazetat mit einem Überschusse von Salzsäure zugesetzt. Es erfolgte langsame Auflösung in der Kälte. Wir ließen die Flüssigkeit eine Zeitlang stehen und bewahrten sie dann im abgeschmolzenen Rohre.

Tyndallversuch. Die Flüssigkeit wurde wie üblich untersucht, und wir fanden einen ausgesprochenen, sanften Lichtkegel. Wir kamen zu dem Schlusse, daß das Chromichlorid wahrscheinlich staubig oder unrein war. Das Rohr wurde einige Tage aufbewahrt und dann wieder untersucht;

*) Diese Formel ist Ramsays „System of Inorganic Chemistry“ entnommen.

diesmal war die Bahn des Lichtstrahls nicht mehr sichtbar. Die vorhandene Salzsäure würde die Bildung von basischen Salzen verhindern. Nach den Resultaten unserer übrigen Versuche scheint es uns am wahrscheinlichsten, daß wir hier tatsächlich den langsamen Zerfall von Molekülaggregaten, mit schließlicher Bildung einer kristallisierbaren Lösung, beobachten. Die theoretische Bedeutung dieser Versuche wird in der Folge erörtert werden.

Chromihydroxyd.

Die Lösung von Chromihydroxyd in Chromichlorid zeigte einen ausgesprochenen Lichtkegel. Es war demnach nicht notwendig, die dialysierte Lösung zu untersuchen. Das hierbei verwendete Chromochlorid zeigte keinen Lichtkegel.

Aluminiumhydroxyd.

Die Lösung von Aluminiumhydroxyd im Chlorid zeigte einen ausgesprochenen Lichtkegel.

Diese beiden Lösungen ähneln demnach der Eisenhydroxydlösung.

Kieselsäure.

Die Kieselsäure stellt einen sehr charakteristischen Fall von kolloider Lösung dar, und ihre Untersuchung ist daher augenfällig von Interesse. Natriumsilikatlösung wurde rasch mit einem Überschusse von Salzsäure behandelt, um die freigewordene Kieselsäure wieder zu lösen.

I. Lösung in der Gegenwart von Salzsäure.

Tyndallversuch. Die undialysierte Lösung mit einem sehr geringen Überschuß von Salzsäure zeigte keinen Lichtkegel. Etwas dialysierte Lösung, der Salzsäure zugesetzt worden war, zeigte ebenfalls keinen Lichtkegel. Ein Teil der salzsäurehaltigen Kieselsäurelösung wurde durch Abdampfen gallertig gemacht und unter Zusatz von Salzsäure wieder aufgelöst. Sie zeigte keinen Lichtkegel. Es ist demnach klar, daß Kieselsäure in Gegenwart von Salzsäure in der Lösung keine Molekülaggregate von genügender Größe, um Licht zu zerstreuen, bildet.

Abdampfung. Da die Lösung das Licht nicht zerstreute, so schien es möglich, daß sie beim Abdampfen in Gegenwart

von Salzsäure kristallisieren könnte. Es wurde eine Probe davon in einem Strome trockener, mit Salzsäure gemischter Luft langsam abgedampft. Sie wurde gallertig und verhielt sich also anscheinend wie ein Kolloid, obwohl zu fein verteilt, um beim Tyndallversuch ein positives Resultat zu geben.

Filtration durch eine poröse Zelle. Eine konzentrierte Lösung von Kieselsäure wurde durch rasches Zusetzen von Salzsäure zu Natriumsilikat bereitet. Die Lösung wurde dann, wie vorher, durch eine poröse Zelle filtriert. Es ging sofort Kieselsäure in großen Mengen durch. Sie wurde nach Abdampfen auf dem Wasserbade und Auswaschen des Chlornatriums im amorphen Zustande erhalten. Dieses Resultat ist besonders interessant, weil es uns den Fall eines Kolloides bietet, dessen Moleküle durch die feinen Poren einer Zelle durchgehen können. Das Eisenhydroxyd und das Hämoglobin stehen in einem interessanten Kontrast hierzu.

II. Dialysierte, salzsäurefreie Lösung.

Die Lösung wurde am Mittwoch zur Dialyse angesetzt. Bis Sonnabend wurde das Wasser häufig erneuert und dann die Dialyse bis Montag ohne Erneuerung des Außenwassers fortgesetzt. Die Lösung war dann chlorfrei.

Tyndallversuch. Ein Teil der Lösung wurde am Montag (19. Oktober) eingeschmolzen. Mit Kalklicht untersucht ergab sie einen sehr schwachen Lichtkegel, kaum stärker als der im gewöhnlichen destillierten Wasser sichtbare. Am Dienstag wurde das Rohr wieder untersucht, und diesmal wurde ein deutlicher, sanfter Lichtkegel beobachtet. Augenscheinlich fand nach Entfernung der Salzsäure eine langsame Kondensation statt. Vom 23. Oktober bis zum 23. November ist keine weitere Veränderung beobachtet worden. (Die Kieselsäurelösung war verdünnt.) Die Kieselsäure mit einem sehr geringen Überschuß von Säure (siehe oben) zeigt auch weiter keinen Lichtkegel. Es haben sich jedoch einige Fäden von Kieselsäure in dem Rohre entwickelt. Die übrigen sauren Lösungen (siehe oben) sind unverändert.

Molybdänsäure.

Etwas reine „kolloide Molybdänsäure“ wurde uns freundlichst von Frl. Aston geliehen. Die Lösung wurde

in Röhren ungefähr zehn Tage stehen gelassen, um kleine, feste Teilchen absitzen zu lassen. Beim Abdampfen auf dem Wasserbade hinterläßt die Lösung eine gallertige Haut, die in strahlige Stäbchen zerfällt, welche ihr ein fast kristallinisches Aussehen verleihen. Beim Trocknen über Schwefelsäure wird ebenfalls ein gallertiger Rückstand erhalten.

Tyndallversuch. Es wurde nur ein sehr schwacher Lichtkegel, ähnlich dem in destilliertem Wasser sichtbaren, beobachtet. Die Lösung enthält demnach keine Molekülaggregate von genügender Größe, um Licht zu zerstreuen.

Filtration durch eine poröse Zelle. Die Molybdänsäure geht sofort durch unsere poröse Zelle durch.

Die folgenden organischen Substanzen sind untersucht worden:

Zellulose.

Zellulose wurde in Schweitzerscher Lösung gelöst und die klare Flüssigkeit einige Tage stehen gelassen. Die Schweitzersche Lösung allein zeigte einen sehr schwachen Lichtkegel.

Tyndallversuch. Die Zelluloselösung zeigte einen ausgesprochenen Lichtkegel. Das Licht desselben war, wie gewöhnlich, polarisiert.

Stärke.

Lösliche Stärke wurde durch Auflösung von Stärke in Glyzerin, Eingießen in Wasser und Fällen mit Alkohol bereitet. Die gefällte Stärke wurde wieder in Wasser gelöst und nochmals gefällt. Aus der auf diese Art bereiteten Stärke wurde eine konzentrierte Lösung hergestellt.

Tyndallversuch. Ein Rohr mit der klaren Lösung zeigte einen sehr ausgesprochenen Lichtkegel. Die Polarisation war vollständig.

Diffusionsversuch. Eine konzentrierte Stärkelösung wurde am Mittwoch, 8. Juli, zur Diffusion angesetzt. Mittels eines an der Wand des Becherglases befestigten Hebers konnten Proben des Diffusats abgezogen werden, ohne Störungen in der Flüssigkeit zu veranlassen. Am Mittwoch, 15. Juli, wurde eine Probe der Außenflüssigkeit abgezogen. Diese gab eine so schwache Färbung mit Jod, daß dieselbe im

Reagenzglase kaum zu erkennen war. Es hatte keine nennenswerte Diffusion stattgefunden. Es hat keinen Zweck, die Stärkelösung einer längeren Diffusion zu unterwerfen, da sie chemische Veränderungen erleidet, welche die Versuche wertlos machen. Eine Probe der Stärkelösung aus der Diffusionsflasche wurde mit dem Lichtstrahl untersucht und gab einen ausgesprochenen polarisierten Lichtkegel.

Aus diesen Versuchen geht als wahrscheinlich hervor, daß die Stärke in der Lösung in Aggregaten vorhanden ist, die größer sind als jene der diffusiblen Arsenlösung.

Kongorot.

In einigen Versuchen über die Filtrierbarkeit von Körpern verschiedener molekularer Komplexität durch poröse Töpfe benützten wir das Kongorot:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(NH_2)\cdot SO_3Na \\ | \\ C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(NH_2)\cdot SO_3Na. \end{array}$$

Obzwar es für den ursprünglich beabsichtigten Zweck nicht geeignet war, ergab es, unter anderem, folgende Resultate:

I. Neutrale Lösung.

Kongorot löst sich sehr leicht im Wasser und gibt eine tiefrotbraune Lösung.

Tyndallversuch. Die fluoreszierende Lösung zeigt einen ausgesprochenen polarisierten Tyndallkegel.

Filtration durch eine poröse Zelle. Die sehr tief gefärbte Lösung wurde nahezu zwei Stunden lang unter Druck filtriert. Mindestens 60 ccm Wasser gingen durch den kleinen porösen Topf durch. Die Innenflüssigkeit zeigte nur eine schwache Spur von Farbe, die wahrscheinlich durch eine kleine Undichtigkeit verursacht war.

Diffusionsversuch. Bei diesem Versuche wurde eine schwache Färbung des Außenwassers während der ersten zwei Tage bemerkt, die jedoch später nicht merklich zunahm. Diese Färbung mochte von schwachen Strömungen oder von der Anwesenheit irgendeiner diffusiblen Substanz herrühren. Das Kongorot, als Ganzes genommen, diffundierte entschieden nicht. Dieselbe Lösung wurde am Freitag wieder benützt, das Außenwasser gewechselt und die Diffusion bis Montag

im Gange gelassen. Eine sehr schwache Färbung der Außenflüssigkeit wurde beobachtet, die geringer war als im vorhergehenden Falle.

II. Sauere Lösung.

Das sauere Kongorot hat eine schöne purpurblaue Farbe.

Tyndallversuch. Diese Lösung gibt einen ausgesprochenen polarisierten Lichtkegel.

III. Alkalische Lösung.

Das alkalische Kongorot hat eine reine, rote Farbe ohne den braunen Stich der neutralen Substanz.

Tyndallversuch. Diese Lösung zeigte keinen Lichtkegel.

Filtration durch eine poröse Zelle. Unter Druck filtriert war das Filtrat nach 20 Minuten ebenso tief gefärbt wie die Außenflüssigkeit.

Hämoglobin.

Auf der Suche nach einem Körper, der dazu dienen konnte, die kolloiden mit den kristalloiden Lösungen zu verknüpfen, wandten wir natürlich unsere Aufmerksamkeit dem Hämoglobin zu. Die Substanz ist leicht erhältlich, bildet mehrere leicht kristallisierbare Verbindungen und bietet ein Beispiel von ungeheuerer molekularer Komplexität. Ihre Zusammensetzung in Prozenten wird folgendermaßen angegeben (Hund): — C 53,58: H 7,32; N 16,17; Fe 0,42; S 0,39; O 21,84. Preyer schreibt ihr die folgende empirische Formel zu: $C_{600}H_{960}N_{154}FeS_3O_{179}$. Es ist möglich, daß das Molekulargewicht noch viel größer ist. Infolge des geringen Prozentsatzes an Eisen ist dies die einfachste Formel, die aufgestellt werden kann. Es ist offenbar von großem Interesse, die Anologien zwischen einer diese äußerst komplexen Moleküle enthaltenden, kristallisierbaren Lösung und den kolloiden Lösungen festzustellen, welch letztere, wie wir gesehen haben, wenigstens in einigen Fällen Aggregate von genügender Größe, um Licht zu zerstreuen und zu polarisieren, enthalten.

I. Oxyhämoglobin.

Herstellung. Frisches, defibriniertes Hundeblut wurde mit Äther geschüttelt und stehen gelassen, bis es einen

Kristallbrei gebildet hatte. Die Flüssigkeit wurde hierauf zentrifugiert, die obere Schichte dekantiert und die Kristalle mit Wasser und Alkohol gut verrührt. Die Mischung wurde wieder zentrifugiert und das Waschen fünfmal wiederholt. Die derart von Serumalbumin gereinigten Kristalle wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, Alkohol zugesetzt und die Lösung in Eis gestellt. Im Verlaufe von 24 Stunden war das Hämoglobin wieder auskristallisiert. Das nach abermaligem Zentrifugieren erhaltene Hämoglobin wurde zu den folgenden Versuchen verwendet. Die rote Masse zeigte bei der Untersuchung unter dem Mikroskope eine schön kristallinische Struktur. Läßt man einige Kristalle in Wasser fallen, so lösen sie sich, besonders wenn das Wasser ganz wenig gewärmt ist, und bilden eine schöne, klare rote Lösung.

Tyndallversuch. Ein Quantum der roten Lösung wurde filtriert, da einige schwebende Teilchen darin zu sehen waren. Die vollständig klare Lösung wurde dann im Kalklichtstrahl untersucht. Ein ausgesprochener, sanft leuchtender Kegel wurde beobachtet, dessen Licht vollständig polarisiert war. Die Lösung enthielt etwa 0,8 oder 0,4 Prozent Oxyhämoglobin, und es erscheint ganz unmöglich, daß eine so verdünnte Lösung genügend viel Verunreinigung enthalten konnte, um diesen Lichtkegel zu verursachen. Außerdem verrät sich die Anwesenheit von Staub oder anderen festen Verunreinigungen durch einen Lichtkegel von ganz anderem Aussehen und, wenn der Ausdruck gestattet ist, von viel loserem Gefüge. Wir haben allen Grund anzunehmen, daß die sorgfältig hergestellte Lösung keine Verunreinigung enthält, die genügend wäre, diese Resultate zu verunstalten.

Spektroskopisch untersucht gab die Lösung das charakteristische und gut gekennzeichnete Absorptionsspektrum des Oxyhämoglobins.

Es liegt hier wahrscheinlich der zweite Fall (siehe Eisenhydroxyd) einer kristallisierbaren Lösung vor, in der sich das Vorhandensein von Molekülaggregaten oder Molekülen von genügender Größe, um Licht zu zerstreuen, offenbart.

Filtration durch eine poröse Zelle[4]). Diese Methode scheint bedeutende Vorteile gegenüber der gewöhnlichen Dialyse zu besitzen. Erstens ist es schwer, eine dünne Membran zu finden, die frei von Ungleichförmigkeiten ist, und zweitens

nimmt der Vorgang der Dialyse notwendigerweise lange Zeit in Anspruch und ist daher bei ziemlich unbeständigen Körpern nicht sehr wohl anwendbar. Das kristallisierte Hämoglobin soll imstande sein, *sehr langsam* durch tierische Membranen zu diffundieren. Im Hinblick auf die raschen und entscheidenden Resultate, welche mit dieser Methode in anderen Fällen erhalten wurden, wendeten wir diese Probe bei den gelösten Hämoglobinkristallen an. Die Lösung wurde demnach auf die in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Weise unter Druck filtriert. Nachdem wir 2 oder 3 Stunden filtriert und den dreifachen Zelleninhalt an Filtrat erhalten hatten, lief die Flüssigkeit noch immer so klar und farblos wie reines, destilliertes Wasser durch die Zelle, während die Außenflüssigkeit eine glänzend scharlachrote Farbe hatte. Die Hämoglobinmoleküle oder ihre Aggregate sind demnach zu groß, um durch die Poren unserer Zelle durchzugehen. Wie bei den anderen Lösungen, welche diese Eigenschaft besitzen, sind die Aggregate genügend groß, um Licht zu zerstreuen und zu polarisieren.

Diese Resultate machen es unmöglich, den Schluß zu vermeiden, daß sich keine strenge Grenze zwischen kristalloiden und kolloiden Lösungen ziehen läßt. Dies wird noch auffallender, wenn wir uns daran erinnern, daß Kieselsäure in Gegenwart von Salzsäure leicht durch die Poren einer porösen Zelle durchgeht, obzwar sie aus dieser Lösung noch nie kristallinisch erhalten worden ist und daher jedenfalls viel weniger leicht kristallisieren muß als Hämoglobin.

II. Kohlenoxydhämoglobin.

Diese Hämoglobin-Verbindung ist kristallinisch und sehr beständig. Stirling erwähnt, daß er Kohlenoxydhämoglobin in einer verkorkten Flasche vier Jahre unverändert aufbewahrt hat. (Landois und Stirling 1, 34.) Es ist leicht zu erhalten, indem man Kohlenoxyd durch eine Hämoglobinlösung leitet. Die auf diese Weise aus dem umkristallisierten Hämoglobin hergestellte Lösung wurde spektroskopisch untersucht und zeigte die charakteristische Verschiebung der beiden Oxyhämoglobinstreifen nach dem Violett.

Tyndallversuch. Mit dem Lichtstrahl untersucht zeigte die Lösung einen deutlichen Lichtkegel. Eine konzentrierte

Lösung des Kohlenoxydhämoglobins wurde umkristallisiert und etwas von den Kristallen wieder gelöst. Es wurde wieder derselbe Lichtkegel beobachtet und das Licht wurde vollständig polarisiert gefunden.

Filtration durch eine poröse Zelle. Ebenso wie das Oxyhämoglobin konnte diese Lösung nicht durch eine poröse Zelle durchgehen. Das Filtrat war vollkommen farblos. Es ist zu bemerken, daß diese Beobachtung mit der, soweit gefundenen, allgemeinen Regel übereinstimmt, daß Lösungen, die nicht vom Filter zurückgehalten werden, auch nicht imstande sind, Licht zu zerstreuen. Ausnahmen von dieser Regel können aber wohl noch gefunden werden.

Magdalarot, Naphthylamidoazonaphthalene ($C_{30}H_{20}N_4$).

Diese leicht erhältliche Substanz wurde gewählt als Beispiel eines kristallinischen Körpers von geringerer Komplexität als Hämoglobin, aber doch mit einem komplizierten Moleküle. Seine lebhafte Farbe machte es besonders geeignet für unsere Versuche (siehe weiter unten). Die alkoholische Lösung ist hellrosa im durchfallenden Licht, mit prachtvoller goldener Fluoreszenz.

Tyndallversuch. Die Bahn des Lichtstrahls erglühte in schöner Farbe. Mit dem Nicol untersucht erwies sich das zerstreute Licht als *nicht* polarisiert.

Filtration durch eine poröse Zelle. Die alkoholische Lösung lief sofort durch eine poröse Zelle, und das Filtrat zeigte sogleich die lebhafte Farbe des Magdalarots.

Eine neue Eigenschaft gewisser Lösungen[6]).

Wir beabsichtigen, an dieser Stelle einen vorläufigen Bericht über eine bemerkenswerte Eigenschaft, die wir an einigen Lösungen beobachtet haben, zu geben; diese besteht darin, daß die gelöste Substanz als Ganzes von einem Pol zum andern abgestoßen wird, wenn man Elektroden, die mit einer galvanischen Batterie verbunden sind, in die Flüssigkeit taucht. Unsere Versuche sind bisher noch nicht weit vorgeschritten, doch scheint es zweckmäßig, hier vorläufig darüber zu berichten, da sie bei der Feststellung des Zusammenhanges zwischen kolloider und kristalloider Lösung

von Nutzen sein könnten. Es ist schwer, eine Theorie aufzustellen, welche sie erklärt, aber die Tatsachen sind wie folgt. Wir wollen zuerst die am Arsensulfid erhaltenen Ergebnisse beschreiben, da diese Substanz am gründlichsten untersucht wurde, und dann einige Versuche an Substanzen, die sich über das Gebiet von Pseudolösungen bis zu kristallisierbaren Lösungen erstrecken.

Arsensulfid. Der erste Versuch bestand darin, daß Elektroden, die mit einer Sekundärbatterie verbunden wurden, in die diffusible Arsensulfidlösung getaucht wurden. Wie zu erwarten, fand keine merkliche Elektrolyse statt, aber das Sulfid wurde allmählich unter die Elektroden hinabgetrieben. Es gab keine Anzeichen von Koagulation, sondern, im Gegenteil, fing an, langsam durch die Flüssigkeit hinaufzudiffundieren, als die Verbindung unterbrochen wurde. Dies rührt nicht von Zersetzung her, und die Schwere spielt auch nur eine untergeordnete Rolle, wie die weiteren Versuche zeigten.

Bei dem nächsten Versuche wurde ein V-Rohr zum Teile mit der Arsensuldfidlösung gefüllt und die Elektroden gerade in die Flüssigkeit eingetaucht. Die Elektroden befanden sich in einem Abstande von 30 cm voneinander. Nach ungefähr 10 Minuten beobachteten wir, daß das Sulfid von der negativen Elektrode herabsank. Dies schritt langsam weiter, bis ungefähr 6 cm farbloser Flüssigkeit am negativen Pole zu sehen war. Die Flüssigkeit am positiven Pole war inzwischen unverändert und blieb auch so $1^1/_2$ Stunden, während welcher sie beobachtet wurde. Das Experiment wurde während der Nacht im Gange gelassen, und am nächsten Morgen war auch eine bedeutende Senkung der Flüssigkeit in dem Schenkel, welcher die positive Elektrode enthielt, zu beobachten. Die farblose Flüssigkeit am negativen Pole wurde geprüft und enthielt weder Arsen noch Schwefelwasserstoff.

Ein bedeutend genaueres Experiment wurde mit dem in Fig. 1 abgebildeten Rohre angestellt, in welches bei A und B Elektroden eingeschmolzen waren. Die von uns verwendeten Rohre sind 30 cm lang. Bei Verwendung dieser Rohre ist nicht nur die Flüssigkeit weitgehend vor Luft geschützt, sondern etwaige gasförmige Produkte der Elektro-

lyse machen sich sofort bemerkbar, und die verschiedenen Wirkungen der beiden Elektroden lassen sich gut studieren.

Eine frisch bereitete, konzentrierte, diffusible Arsensulfidlösung wurde am Sonnabend in das Rohr eingebracht. Die Lösung enthielt ungefähr 11 g per Liter. Eine Batterie mit einer elektromotorischen Kraft von ungefähr 10 Volt war mit den Elektroden verbunden, und der Stromkreis enthielt ein Galvanometer. Eine Ablenkung von 1,25^{0} wurde beobachtet, was bei dem hier benützten Galvanometer einem Strome von ungefähr 0,000007 Ampere entsprach.

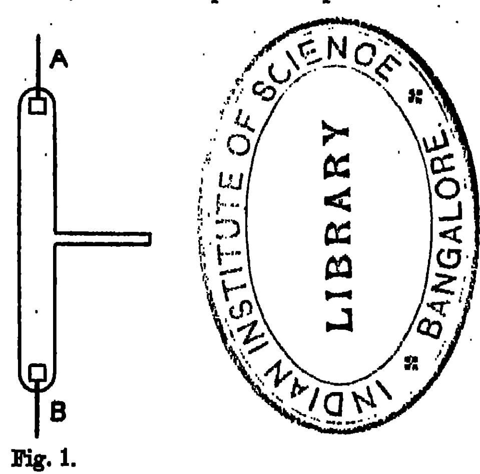


Fig. 1.

Zu dem eigentlichen Versuche wurde eine Batterie mit elektromotorischer Kraft von 8 Volt benützt. Der Versuch wurde am Sonnabend um 2 Uhr nachmittags in Gang gesetzt. Der negative Pol war mit A, der positive mit B verbunden. Der Versuch wurde über Sonntag im Gange gelassen, und am Montag um 10 Uhr morgens fanden wir, daß das Sulfid 11,5 cm hinuntergetrieben worden war. Um 1 Uhr nachmittags war es weitere 0,3 cm hinabgetrieben, im ganzen 11,8 cm. Die Fallgeschwindigkeit wurde jetzt augenscheinlich geringer.

Da die Abstoßung vom negativen Pole viel größer war, wurde nun um 1 Uhr der Strom umgekehrt, um festzustellen, ob das Sulfid wieder in die Höhe getrieben werden konnte. Um 4 Uhr nachmittags war das Niveau der Sulfidoberfläche um 2 cm gestiegen. Am Dienstag um 9 Uhr morgens war

es im ganzen 8,7 cm gestiegen. Während dieser ganzen Zeit fand absolut keine elektrolytische Gasentwicklung statt. Die Batterie wurde um 2,30 Uhr entfernt und um 4,30 Uhr wieder angeschlossen. Am Mittwoch um 9 Uhr morgens betrug der gesamte Anstieg 10,2 cm. Er hatte jetzt die positive Elektrode erreicht, und das weitere Ansteigen, das bis dahin mit bemerkenswerter Geschwindigkeit vor sich gegangen war, war jetzt augenscheinlich viel langsamer. Am Mittwoch war die Batterie $3^1/_2$ Stunden verbunden, ohne daß ein weiterer Anstieg beobachtet wurde, und das Aussehen blieb ganz unverändert, als sie über Nacht stehen gelassen wurde. Die Flüssigkeit um den negativen Pol war noch immer gefärbt, im Gegensatze zu der Wirkung, die beobachtet wurde, wenn die negative Elektrode am oberen Ende war.

Am Donnerstag wurde der Strom noch einmal umgekehrt. Am Freitag morgen war das Sulfid 6,2 cm hinuntergetrieben worden.

Die Flüssigkeit wurde nun koaguliert und auf Schwefelwasserstoff und arsenige Säure geprüft. Es war keine Spur von beiden zu entdecken. Eine sehr kleine Gasblase wurde jetzt in dem Rohre bemerkt, das Resultat sechstägiger Elektrolyse.

Schellack. Schellack löst sich nicht im Wasser, doch kann man es im Zustande der Pseudolösung in dieser Flüssigkeit erhalten, indem man einige Tropfen der alkoholischen Lösung in Wasser fallen läßt. Das Schellack in dieser Lösung wird von der negativen Elektrode abgestoßen.

Eisenhydroxyd. Verdünntes kolloides Eisenhydroxyd (dialysiert) wurde in ähnlicher Weise im V-Rohre behandelt, mit Elektroden im Abstande von 30 cm. Es blieb über Nacht im Gange, und wir fanden, daß das Eisenhydroxyd deutlich von der positiven Elektrode abgestoßen worden war und daß die Flüssigkeit in dem betreffenden Schenkel merklich blasser gefärbt war. Gleichzeitig wurde ein sehr geringer Niederschlag von Eisenhydroxyd auf der negativen Elektrode beobachtet.

Hämoglobin. Reine Hämoglobinkristalle wurden in Wasser zu einer hellroten Lösung gelöst und in derselben Weise in einem U-Rohre behandelt. Die hierbei benützte Batterie hatte eine elektromotorische Kraft von ungefähr 8 Volt.

Die Elektroden waren 18,5 cm voneinander entfernt. Das Experiment wurde über Nacht in Gang gelassen, wobei das Rohr in Eis getaucht war, um spontane Zersetzung des Hämoglobins zu verhindern. Das Hämoglobin wurde von der positiven Elektrode merklich abgestoßen. In dem betreffenden Schenkel wurde 4 cm klarer farbloser Flüssigkeit erhalten, und die Hämoglobinoberfläche war um diesen Betrag gesunken. Zur selben Zeit war im anderen Schenkel eine kleine Depression (0,5 cm) eingetreten. Das derart abgestoßene Hämoglobin wurde spektroskopisch untersucht. Es gab durchwegs das normale Absorptionsspektrum des Oxyhämoglobins. Die anscheinend farblose Flüssigkeit gab kein Adsorptionsspektrum.

Magdalarot. Beim Magdalarot wurde Abstoßung von der positiven Elektrode beobachtet. In verdünnten Lösungen wird die Flüssigkeit an der positiven Elektrode nahezu farblos. Die Versuche wurden in einem U-Rohre angestellt. Wir fanden, daß bei Verwendung einer sehr stark gefärbten Lösung das Magdalarot im negativen Schenkel eine gewisse Konzentration erreichte, worauf dann keine weitere Wirkung stattzufinden schien. Mit verdünnten Lösungen kann der Versuch vielmals wiederholt werden, ohne eine Veränderung im Charakter des Magdalarots hervorzurufen.. Der Farbstoff war in absolutem Alkohol gelöst, und die Ablenkung der Galvanometernadel belief sich in einem Falle auf 0,25°, entsprechend einem Strome von ungefähr 0,000001 Ampere.

Wir fanden, daß mehrere andere Flüssigkeiten ähnliche Eigenschaften zur Schau trugen, behalten uns jedoch weitere Einzelheiten für eine spätere Gelegenheit vor, wenn wir hoffen, den Gegenstand gründlicher untersucht zu haben.

In den Anfangsstadien dieser Versuche lag der Gedanke nahe, daß die von uns beobachteten Phänomene durch eine Änderung im Aggregationszustande der in der Lösung vorhandenen Substanz hervorgerufen wurden. Mit zunehmender Anzahl der Versuche wurde diese Erklärung immer unwahrscheinlicher; da sie aber jene ist, die auf den ersten Blick am wahrscheinlichsten erscheint, so braucht man ein gewichtiges Beweismaterial, ehe man sie ablehnen wird. Wir wollen deshalb hier kurz einige der Gründe anführen, die uns unwiderlegbar zu beweisen scheinen, daß die obige Theorie unhaltbar ist.

1. Wenn wir annehmen sollen, daß die abwärts gerichtete Bewegung der gelösten Substanz die Folge mechanischer Sedimentation, verursacht durch die Bildung großer Aggregate, ist, so müssen diese Aggregate von ungeheuerer Größe sein. Das ist augenfällig bei der oben erwähnten Arsensulfidlösung, denn Lösungen, die sichtbare Teilchen enthalten, brauchen oft viele Monate, um sich abzusetzen, während die obige Lösung aus Teilchen besteht, die so klein sind, daß sie rasch diffundieren und sich dennoch unter der elektrischen Einwirkung mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit absetzen. Außerdem müssen diese Aggregate, falls sie sich bilden, bei Ausschaltung der Batterie wieder zerfallen, weil dann nicht nur die Bewegung nach abwärts aufhört, sondern die charakteristische Diffusion des Sulfides nach aufwärts sich wieder einstellt. Nun ist aber diese Zerteilung der größeren Aggregate eine von den Umwandlungen, welche wir es unmöglich gefunden haben, beim Arsensulfid herbeizuführen. So kann das Sulfid β, in dem wir bisher nicht imstande waren, sichtbare Teilchen zu entdecken, anscheinend nicht in das Arsensulfid γ umgewandelt werden. Ferner scheint eine konzentrierte Lösung von Arsen γ etwas größere Aggregate zu enthalten als die in einer verdünnten Lösung enthaltenen, obzwar sie noch immer ganz unsichtbar sind. Beim Verdünnen der konzentrierten Lösung scheinen diese nicht zu zerfallen, denn eine derart verdünnte Lösung fluoresziert merklich stärker als eine direkt hergestellte, verdünnte Lösung.

2. Die aufsteigende Bewegung des Sulfides in der oben beschriebenen Weise ist gleichfalls mit der Theorie unvereinbar, doch ist uns nahegelegt worden, daß sie davon herrührt, daß die obere Fläche der Flüssigkeit der Wirkungssphäre der negativen Elektrode entrückt wird, daß hierbei die Aggregate zerfallen und folglich der Diffusion unterworfen werden. Abgesehen von den bereits angeführten Betrachtungen steht dem die Tatsache entgegen, daß die beobachtete, aufsteigende Bewegung sowohl ihrer Geschwindigkeit als ihrem Charakter nach von der gewöhnlichen Diffusion des Sulfids gänzlich verschieden ist. So würde z. B. der bereits beschriebene Niveauanstieg von 2 cm in drei Stunden bei der einfachen Diffusion wahrscheinlich mehr als 24 Stunden in Anspruch genommen haben. Außerdem stieg in diesem Falle

die scharf begrenzte Oberfläche der konzentrierten Lösung stetig an, mit kaum einer Spur der Abschattierung an der Oberfläche, die bei der gewöhnlichen Diffusion zu beobachten ist.

3. Daß beim Magdalarot keine Bildung größerer Aggregate stattfindet, geht aus dem folgenden Versuche hervor. Die Lösung wurde in einem geeigneten Apparate mit Elektroden im Abstande von etwa 2 cm elektrisch behandelt, während ein Lichtstrahl zwischen den Elektroden durchgeworfen wurde. Es wurde keine Polarisation des zerstreuten Lichtes beobachtet. Es ist daher augenscheinlich, daß keine merkliche Kondensation stattgefunden hatte.

Auch beim Magdalarot kann man, je nachdem die Verbindungen mit der Batterie angeordnet sind, die Konzentration der Lösung an der oberen oder unteren Elektrode herbeiführen.

4. Die noch übrig bleibende Hypothese, daß die scheinbare Abstoßung eine durch die Produkte der Elektrolyse bewirkte Entfärbung sein könnte, ist offenbar unvereinbar mit den beim Arsensulfid erhaltenen Resultaten. Wenn man überhaupt bedenkt, wie außerordentlich gering die Menge derartiger Produkte sein muß (aus der beobachteten Stromstärke zu schließen), so sieht man, daß diese Hypothese kaum einer Widerlegung bedarf. Offenbar kann sie nicht auf einen Fall wie Schellack angewendet werden, und um noch ein Beispiel anzuführen, widerspricht ihr auch das Verhalten des Oxyhämoglobins. Bei der Zersetzung würde dies nicht farblose Produkte liefern, sondern das Spektrum des Hämatins geben.

5. Die mikroskopische Untersuchung, soweit wir sie bisher ausgeführt haben, stimmt überein mit den obigen Erwägungen. Eine Indigo-Suspension, in der die Teilchen mit einem Objektiv von $^1/_5''$ gut sichtbar waren, zeigte uns diese Teilchen rasch von der einen Elektrode abgestoßen und von der anderen angezogen, ohne merkbare Änderung in der Größe der Aggregate. Unter demselben Einflusse zeigte Arsen γ keine sichtbaren Teilchen, und obgleich wir dieses Arsen bisher noch nicht bei stärkerer Vergrößerung untersuchen konnten, so sollten wir doch gewiß erwarten, daß Teilchen, die sich mit der oben beschriebenen Geschwindigkeit absetzen können, bei der bisher verwendeten Vergrößerung sichtbar sein sollten.

Es ist möglich, daß die Teilchen in diesen Lösungen sich in einem elektrisierten Zustande befinden, doch wäre es voreilig, über diesen Gegenstand positive Ansichten auszusprechen.

Das einzige uns bekannte Phänomen, welches den oben angeführten in irgendwelcher Weise analog ist, besteht darin, daß, wenn ein Strom durch angesäuertes und mittels einer Scheidewand in zwei Teile geteiltes Wasser fließt, das Wasserniveau auf jener Seite der Scheidewand ansteigt, auf der sich die negative Elektrode befindet (Porret). Wie weit dieses Phänomen den oben besprochenen wirklich analog ist, können wir gegenwärtig nicht mit Gewißheit sagen.

Theoretisches.

Wir glauben in dem vorhergehenden Teile dieser Arbeit die Anschauung, daß in der Reihe der Lösungsstufen zwischen augenfälligen Suspensionen und kristallisierbaren Lösungen keine Unterbrechung vorhanden ist, begründet zu haben. Wir haben gesehen, daß kolloide Lösungen in vielen Hinsichten Flüssigkeiten ähnlich sind, welche feste Teilchen in Suspension enthalten. Wir haben gesehen, daß wir von Lösungen, in welchen diese Teilchen unter dem Mikroskope sichtbar sind, zu solchen übergehen können, in welchen sie nicht sichtbar und nicht diffusibel, und endlich zu solchen, in welchen sie nicht sichtbar und diffusibel sind. Diese Lösungen zeigen auch Abstufungen in ihrer Haltbarkeit und unterscheiden sich ihrer Wiederlöslichkeit nach. In manchen Fällen, wie beim Arsensulfid, läßt die feste Substanz nach der Fällung sich nicht wieder auflösen; bei anderen, wie beim Quecksilbersulfid, bei der Stärke, läßt sich die Wiederauflösung leicht bewerkstelligen. Es bieten sich uns derart verschiedene Stufen der Wirkung zwischen dem Lösungsmittel und der festen Substanz. Höher in der Reihe, wie bei der Kieselsäure, findet man Anzeichen von Kolloiden in einem noch feineren Verteilungszustande, die kein positives Beweismaterial für das Vorhandensein von festen Teilchen bieten. Dann kommt man zu Kristalloiden wie die Verbindungen 9 Fe_2O_3, $FeCl_3$ und Hämoglobin, mit Anzeichen von Teilchen, die aber in Anbetracht ihrer leichten Wiederlösbarkeit, Stabilität und Widerstandsfähigkeit gegen Salze sich offenbar in einem verhältnismäßig vollkommenen Lösungszustande

befinden. Von diesen führt der Übergang zu Kristalloiden, bei denen keine Teilchen zu erkennen sind, welche aber Nicht-Elektrolyte sind, und schließlich zu denen, welche Elektrolyte sind. Wirklich fluoreszierende Lösungen zeigen einen Lichtkegel, aber das zerstreute Licht ist nicht polarisiert. Diese Art der Fluoreszenz steht anscheinend in keinem Zusammenhange mit der molekularen Komplexität.

Die elektrischen Erscheinungen sind gleichfalls von großem Interesse vom Standpunkte der allgemeinen Theorie der Lösung. Wir hoffen binnen kurzem der Gesellschaft eine weitere Reihe von Ergebnissen über diesen Gegenstand vorzulegen, doch möchten wir hier auf die Ähnlichkeit des Verhaltens hinweisen, welches mehr oder weniger komplexe Moleküle bei dieser Probe zur Schau tragen. Kolloides Arsensulfid wird von der einen Elektrode in ähnlicher Weise abgestoßen wie kolloides Eisenhydroxyd, Hämoglobin und Magdalarot. Was die Unterschiede in den verschiedenen Fällen und bei den Elektrolyten sind, das muß bei einer späteren Gelegenheit untersucht werden. Hier handelt es sich uns nur darum, auf die Ähnlichkeiten hinzuweisen.

Augenfällige Suspension geht demnach in kolloide Lösung, kolloide Lösung in nicht-elektrolytische, kristallisierbare Lösung über, und von dieser führt wahrscheinlich nur ein einziger weiterer Schritt zu den elektrolytischen Lösungen, die jetzt oft als dissoziiert angesehen werden. Dieser Übergang darf als ein kontinuierlicher angesehen werden, und es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, daß eine scharfe Grenzlinie die verschiedenen Zustände der Materie voneinander abtrennt. Die Tendenz aller modernen Forschung geht dahin, zu zeigen, daß es in der Natur keine Grenzlinien gibt, und im vorliegenden Falle wie in anderen scheinen sie bei näherer Prüfung zu verschwinden.

Es handelt sich aber augenscheinlich nicht nur um die *bloße* Zerteilung, und man kann auch kolloide Lösungen nicht nur als Fälle *bloßer* mechanischer Suspension ansehen. Am einen Ende der Reihe, wenn eine gepulverte feste Substanz durch gründliches Schütteln mit einer Flüssigkeit vorübergehend suspendiert wird, scheint keinerlei Einwirkung, abgesehen von solcher rein mechanischer Art, zwischen der festen Substanz und der Flüssigkeit, in der sie suspendiert ist, stattzufinden. Wenn man jedoch in der Reihe zur

Materie in einem vollkommeneren Zustande der Suspension fortschreitet, so kann man es unmöglich vermeiden, eine *gewisse* Wirkung, wie gering und unbestimmt sie auch sei, von mehr chemischer Art zwischen der Flüssigkeit und der in Schwebe gehaltenen festen Substanz anzunehmen. So ist z. B. die Tatsache, daß Schwefelwasserstoff-Wasser gefälltes Quecksilbersulfid so fein zerteilt, daß es einer gewöhnlichen kolloiden Lösung ganz ähnlich ist, durch eine rein mechanische Hypothese anscheinend nicht zu erklären. in der Reihe weiterschreitend mag man als ein weiteres Beispiel die Stärke wählen. Diese Substanz löst sich ohne Schwierigkeit im Wasser, jedoch ist die Stärke, wie dies schon seit langem vermutet und durch unsere Versuche bestätigt ist, in der Lösung in Form von feinen Teilchen vorhanden, und diese befinden sich nicht in einem zu hohen Zustande der Zerteilung, um durch einen Lichtstrahl sichtbar gemacht zu werden. Ein derartiges Resultat scheint unerklärlich, wenn man nicht etwas annimmt, was sich mehr einer chemischen Anziehung zwischen Wasser und Stärke nähert.

Was die Lösung von Eisenhydroxyd in Eisenchlorid betrifft, so besteht keinerlei Zweifel, daß eine chemische Anziehung zwischen Lösungsmittel und fester Substanz vorhanden ist. Es soll nicht nur eine gut definierte, kristallinische Verbindung von Eisenoxyd und -chlorid isoliert worden sein, sondern, wenn man eine dialysierte Lösung, die bekanntlich nicht unbeträchtliche Mengen von Chlorid zurückhält, koaguliert, so findet man das Chlorid zusammen mit dem Hydrat aus der Lösung ausgefällt. Trotzdem zeigt diese Lösung, bei einem großen Überschusse an Chlorid, einen ganz ausgesprochenen Lichtkegel, dessen Licht vollständig polarisiert ist. Die Lösung scheint vollkommen haltbar zu sein. Es erhebt sich natürlich die Frage: in welcher Art ist das Eisenchlorid in der Lösung mit dem Hydroxyd verbunden? Bestehen die durch den Lichtstrahl sichtbar gemachten Aggregate aus den beiden Komponenten der Verbindung, oder ist das Eisenhydroxyd-Aggregat mit den umgebenden, vollkommener gelösten Eisenchlorid-Molekülen locker verbunden, oder von denselben angezogen? Es ist schwer, eine derartige Frage zu entscheiden, doch scheint es uns wahrscheinlich, daß beide Arten von Verbindung

gleichzeitig vorkommen. In dem ersten Falle hätten wir ein Beispiel einer bloßen mechanischen Suspension, falls wir nicht die weitere Annahme machen, daß die zusammengesetzten Aggregate von den Wassermolekülen in der Umgebung locker angezogen werden. Die Wassermoleküle scheinen jedoch keine so kräftige Wirkung auszuüben, denn nach sehr lange fortgesetzter Dialyse und der hierdurch bewirkten allmählichen Dissoziation der Chlorid-Hydroxyd-Verbindung hat die Lösung bekanntlich das Bestreben, beim Aufbewahren zu gelatinieren. Die einfachste Annahme scheint demnach die zu sein, daß die Hydroxyd-Aggregate fast ausschließlich durch ihre lockere Verbindung mit den sie umgebenden Molekülen von Eisenchlorid in Lösung gehalten werden, welch letztere sich in einem Zustande vollkommenerer Lösung befinden. Daß es nicht nur das fester gebundene Eisenchlorid ist, welches die Lösung befördert, wird durch das Experiment bewiesen, der dialysierten und undialysierten Lösung Chlorkalzium zuzusetzen. In der ersteren tritt Fällung rasch ein; in der letzteren ist sie viel schwerer hervorzurufen. Es erscheint gewiß unlogisch, eine Lösung dieser Art als einen Fall bloßer mechanischer Suspension anzusehen.

Der Leser wird sich wohl daran erinnern, daß gewisse, in Schwefelwasserstoff-Wasser lösliche Sulfide Analogien mit dem obigen Falle bieten. Diese Sulfide (wie in der Arbeit: „Über einige Metallhydrosulfide" bewiesen wurde) binden einen gewissen Betrag an Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit, in welcher sie sich lösen. Die so gebildete Verbindung hat im allgemeinen (siehe das Quecksilbersulfid) eine sehr komplizierte Struktur und ist in diesen Lösungen oft sehr unbeständig. Wird jedoch eine derartige Lösung koaguliert, so fällt der gebundene Schwefelwasserstoff mit dem Niederschlage aus. Eine Quecksilbersulfid-Lösung, mit Chlorkalzium gefällt, entwickelt keinen Schwefelwasserstoff (siehe auch Kupfer). Diese Fälle stützen die hier entwickelte Auffassung der kolloiden Lösung durchaus. Dabei ist jedoch die koagulierende Wirkung der Salze schwer zu erklären.

Albumin und Hämoglobin bieten analoge Fälle. Bei 40° getrocknete Albumine lösen sich wieder in Wasser, und wir müssen eine gewisse Anziehung zwischen Lösungsmittel und fester Substanz annehmen. Hämoglobin läßt sich leicht umkristallisieren und wieder auflösen. Trotzdem verrät die

Lösung desselben im Lichtkegel das Vorhandensein von Teilchen.

Man mag einwenden, daß in diesen Fällen nichts weiter geschieht, als daß diese Aggregate oder Moleküle sich kraft ihrer eigenen, schwingenden Bewegung von der Masse ablösen, und daß diese geringen Massen sich in einem flüssigen Medium in der Schwebe erhalten können. Gegen diese Ansicht spricht die Unfähigkeit mancher Lösungen, zu diffundieren, z. B. der Stärke. Außerdem ist eine derartige Theorie ganz unzulänglich, um das ganz verschiedene Verhalten verschiedener Lösungsmittel gegen dieselbe feste Substanz zu erklären. Stärke ist z. B. in Alkohol unlöslich. Endlich, gesetzt den Fall einer bloßen mechanischen Suspension sehr kleiner Teilchen, müßte man da nicht annehmen, daß in einer derartigen, sehr verdünnten Suspension die Teilchen wenigstens bestrebt sein würden, sich verhältnismäßig rasch bis zu einer Konzentration abzusetzen, bei welcher die Zusammenstöße zwischen den unteren, schwingenden Teilchen dem Bestreben zum weiteren Sinken nahezu das Gleichgewicht halten würden? Trotzdem ist in vielen solchen, verdünnten Suspensionen kein derartiges Absetzen zu beobachten. Man kann dies zum Teil dadurch erklären, daß man Teilchen von äußerst geringer Größe annimmt; um jedoch den Forderungen zu entsprechen, müßte man eine so geringe Größe annehmen (siehe Einführung S. 87), daß es einfacher ist, gleich die molekulare Anziehung zuzugestehen.

Was ist nun die einfachste Art, diese Phänomene der Lösung und der Pseudolösung anzusehen? Es scheint uns weitaus am einfachsten, anzunehmen, daß in jeder sogenannten, sehr feinen, Suspension ein gewisser Grad von molekularer Anziehung zwischen der suspendierten, festen Substanz und dem Lösungsmittel besteht. Schellack bietet ein wohl bekanntes Beispiel. Je nachdem diese Anziehung größer oder geringer ist, wird die Lösung mehr oder weniger beständig sein. Ferner ist es augenscheinlich, daß die Wiederlösbarkeit der festen Substanz von dieser Anziehung, und von der gegenseitigen Anziehung der Aggregate, abhängen wird. Schellack löst sich nicht wieder auf. Die Wassermoleküle ziehen die Schellack-Aggregate nicht mit genügender Kraft an, um sie zu sprengen. Andererseits wird in manchen Fällen die Wiederauflösung durch Rühren, Kochen und dergl.

unterstützt, welche die Zerteilung der festen Substanz begünstigen.

In Fällen, in denen die Wiederauflösung leichter vor sich geht (Quecksilbersulfid, Albumin, Hämoglobin), werden die Teilchen des festen Körpers entweder weniger fest zusammengehalten, oder die Anziehung der Wassermoleküle ist stärker. Daß die Verteilung nicht weiter fortschreitet, läßt sich leicht durch die äußerst wahrscheinliche Annahme erklären, daß die Moleküle eines festen Körpers zu Aggregaten verbunden sind, die bei größerer Anhäufung lockerer werden. Diese können leicht in die sie bildenden und weniger komplexen Aggregate zerteilt werden. Die hierbei wirksamen Kräfte mögen dann unzureichend sein, um weitere Veränderungen hervorzurufen. Die weniger komplexen Aggregate werden zu fest zusammengehalten, um weiter zu dissoziieren, und mögen unter gewissen Umständen sich als weiter unteilbar betragen. Dies erklärt, warum bei der Lösung von Eisenhydroxyd in Eisenchlorid die Zerteilung nicht weiter fortschreitet als sie es tut und warum eine in Wasser so lösliche Substanz wie neutrales „Kongorot" dennoch das Vorhandensein von Teilchen in ihrer Lösung erkennen läßt. Zur Stütze dieser Ansichten mag hier angeführt werden, daß allmähliche Kondensation unter Bildung von Aggregaten von höherer Komplexität in manchen Fällen zu beobachten ist. So zeigt sich beim kolloiden Antimonsulfid, wenn es frei von Tartrat ist, eine allmähliche und kontinuierliche Kondensation von ganz unsichtbaren Aggregaten durch Stadien von zunehmender Fluoreszenz bis zu Aggregaten, die unter dem Mikroskope sichtbar sind. Der Vorgang einer ähnlichen Kondensation in Antimonsulfidlösungen macht sich nach mehrmonatlicher Aufbewahrung durch eine zunehmende Fluoreszenz bemerkbar. Kieselsäure bietet ein ähnliches Beispiel einer regelmäßigen Kondensation. Im Chromichlorid haben wir wahrscheinlich ein Beispiel des allmählichen Zerfalls der Aggregate durch die verschiedenen Stufen der Pseudolösung bis zur kristallisierbaren Lösung. Die genaue Analogie zwischen diesem und dem umgekehrten Vorgange beim Antimonsulfid läßt es uns wahrscheinlich erscheinen, daß wir hier einen kontinuierlichen Zerfall von Molekül-Aggregaten verfolgen.

Hierzu ist zu bemerken, daß, wenn diese Ansichten

richtig sind, hier eine interessante Analogie zwischen den höheren und niedrigeren Stufen der Lösung vorliegt. Während nämlich bei den niedrigeren Stufen sehr große Aggregate der gelösten Substanz mit den benachbarten Wassermolekülen in Verbindung treten, so ist es von Pickering und anderen als sehr wahrscheinlich erwiesen worden, daß bei manchen von den höheren Lösungsstufen die Moleküle der gelösten Substanz sich mit einer großen Anzahl von Wassermolekülen zu hohen Hydraten verbinden. Dies scheint uns die Frage der Dissoziation in Jonen bei den vollkommensten Lösungen nicht zu berühren.

In der ganzen, eben durchgeführten Betrachtung haben wir notwendigerweise die Annahme gemacht, welche jetzt direkt ausgesprochen werden muß, daß diese, durch den Lichtkegel sichtbar gemachten feinen Teilchen einfach große Molekülaggregate sind und viele von ihren molekularen Eigenschaften beibehalten. Sie können als Ganzes lockere Verbindungen eingehen und einander unter allmählicher Bildung größerer Aggregate anziehen.

Diese Aggregate können sogar eine so hohe Komplexität erreichen, daß sie mikroskopisch sichtbar werden, ohne dabei ihre molekularen Eigenschaften ganz zu verlieren (Quecksilbersulfid). Was ist nun die Erklärung der andauernden, schwingenden Bewegung dieser Aggregate, wie sie unter dem Mikroskope zu sehen ist? Obzwar aller Wahrscheinlichkeit nach die Anzahl der ein Aggregat bildenden Moleküle ungeheuer groß sein muß, so ist doch der Übergang von den Zuständen zweifelloser molekularer Zerteilung anscheinend vollkommen stetig, und man kann daher kaum den Schluß vermeiden, daß diese schwingende Bewegung eine der von ihnen noch beibehaltenen molekularen Eigenschaften ist, und daß das, was man hier beobachtet, einfach Molekularschwingungen sind. Andererseits könnte man annehmen, daß diese Schwingungen durch die Stöße der Flüssigkeitsmoleküle hervorgerufen werden. Im ganzen genommen erscheint dies weniger wahrscheinlich, denn wenn man die relativen Größen dieser Teilchen und der Wassermoleküle in Betracht zieht, so scheint es zweifelhaft, ob diese Stöße mit genügender Unregelmäßigkeit stattfinden würden, um eine sichtbare Bewegung hervorzurufen. Auch ist die Existenz großer Aggregate von Wassermolekülen,

die geeignet wären, eine derartige Wirkung auszuüben, nicht bewiesen. Der Schluß, daß man hier tatsächlich Molekularschwingungen beobachtet, scheint vielleicht voreilig, aber anscheinend stimmt er mit den Tatsachen überein und bietet die rationellste Erklärung der Brownschen Bewegung.

Was den elektrischen Teil unserer Arbeiten betrifft, so wollen wir vorläufig keine Theorie unterbreiten, obzwar der Gegenstand offenbar hierzu verleitet. Wir hoffen jedoch binnen kurzem in der Lage zu sein, weitere Ergebnisse über diesen Punkt und über die allgemeinen in der vorliegenden Arbeit erörterten Fragen mitzuteilen.

Zusammenfassung.

Wir wollen hier einen kurzen Umriß der Ergebnisse dieser und der vorhergegangenen Arbeit geben.

I. *Experimentelles.* 1. Die folgenden anorganischen kolloiden Lösungen zeigen mikroskopisch sichtbare Teilchen:

Quecksilbersulfid, Arsensulfid (α).

2. Die folgenden anorganischen kolloiden Lösungen enthalten die gelösten Substanzen als Aggregate, die durch optische oder andere Mittel zu erkennen sind:

Alle kolloiden Sulfidlösungen.

Eisenhydroxyd, Chromhydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Kieselsäure.

3. Infolge der Schwierigkeit, organische Kolloide im reinen Zustande darzustellen, sind bisher nur die folgenden untersucht worden. Sie tragen einen Zustand der Zerteilung zur Schau, welcher nicht zu fein ist, um mit den zur Verwendung gelangten Methoden sichtbar gemacht zu werden:

Zellulose, Stärke, Kongorot (sauer und neutral).

(Alkalisches Kongorot befindet sich im Zustande viel vollkommenerer Lösung.)

4. Die folgenden Kolloide befinden sich in Lösung in einem Zustande der Verteilung, welcher zu fein ist, um die Beobachtung der Aggregate mit den gewöhnlichen Methoden zu gestatten:

Molybdänsäure, Kieselsäure (in Gegenwart von Salzsäure).

5. Die folgenden kristallisierbaren Lösungen zeigen Molekülaggregate von genügender Größe, um durch optische oder andere Methoden nachgewiesen zu werden:

Eisenhydroxyd in Eisenchlorid (soll als $9 Fe_2 O_3, Fe Cl_3$ kristallisieren).

Oxyhämoglobin, Kohlenmonoxydhämoglobin.

6. Kieselsäure beginnt, nach der Dialyse, Anzeichen von fortschreitender molekularer Kondensation zur Schau zu tragen. Dies ist analog dem Verhalten des Antimonsulfids, bei dem stetige molekulare Kondensation unter gewissen Bedingungen leicht zu demonstrieren ist (siehe oben).

Chromichlorid scheint unmittelbar nach der Auflösung aus großen Aggregaten zu bestehen, die nach und nach unter Bildung einer kristallisierbaren Lösung zerfallen.

II. *Theoretisches.* Wir glauben gute Gründe für die Annahme gegeben zu haben, daß eine stetige Reihe von Lösungsstufen existiert, die ohne Unterbrechung von der Suspension in die kristallisierbare Lösung übergeht. Bei den niedrigsten Stufen existiert eine gewisse lockere Anziehung zwischen den „suspendierten" Teilchen und den Molekülen des Lösungsmittels. Dieser Schluß steht in Übereinstimmung mit dem Versuchsmateriale. Die sehr feinen Teilchen bei den niedrigeren Lösungsstufen sind einfach große molekulare Aggregate und behalten viele ihrer molekularen Eigenschaften bei. Schreitet man die Reihe aufwärts durch die verschiedenen Stufen, so werden diese Aggregate im ganzen kleiner, oder bestehen wenigstens aus einer kleineren Anzahl von Molekülen, und die Kräfte, durch welche sie in Lösung gehalten werden, werden ausgesprochener jene der chemischen Anziehung.

III. *Elektrisches Verhalten gewisser Lösungen.* In der vorliegenden Arbeit ist eine neue Eigenschaft gewisser Lösungen erwähnt worden. Sie scheint sich bei einer breiten Auswahl von Lösungen, von Suspensionen bis zu kristalloiden Lösungen, vorzufinden. Diese Eigenschaft besteht darin, daß die gelöste Substanz als *unverändertes Ganzes* von einer der Elektroden einer Batterie, die in die Lösung tauchen, abgestoßen wird. Beim kolloiden Arsensulfid werden die Sulfidaggregate vom negativen Pole abgestoßen. Sie werden auch, jedoch viel weniger stark, von der positiven Elektrode

abgestoßen. Kristalloides Magdalarot, in absolutem Alkohol gelöst, wird von der positiven Elektrode abgestoßen. In diesem Falle scheint keine Abstoßung von der negativen Elektrode stattzufinden. Diese Eigenschaft ist von hohem Interesse an sich und mag sich als sehr wertvoll erweisen, um einen Zusammenhang zwischen den höheren Lösungsstufen herzustellen.

Untersuchungen über obige Gegenstände sind jetzt im Gange.

Zum Schlusse möchten wir unseren herzlichen Dank Professor Ramsay ausdrücken, der uns während des ganzen Verlaufs der drei vorhergehenden Arbeiten in freundlichster Weise ermutigt und beraten hat. Es gewährt uns aufrichtiges Vergnügen, anzuerkennen, daß es ohne seine freundliche Hilfe schwer gewesen wäre, diese Untersuchungen zu einem befriedigenden Abschlusse zu bringen.

Wir möchten auch, unter Anderen, den folgenden Herren danken: Prof. Carey Foster für freundliche Unterstützung beim elektrischen Teile unserer Arbeiten, und Prof. E. A. Schäfer, der uns sein Mikroskop zur Verfügung stellte.

University College, London.

Anmerkungen.

[1]) Die zitierte Formel ist die Stokessche Formel, die in diesem Größenbereiche natürlich vollständig gültig ist. Die Frage der Wechselwirkung zwischen fester Substanz und Lösungsmittel, obwohl von fundamentaler Bedeutung, ist eine ganz getrennte.

[2]) Das ist Grahams Methode.

[3]) Dieser Schluß ist allerdings unrichtig. Das positive Hydroxydsol wird bei der Berührung mit dem geladenen Filtermateriale koaguliert. Eisenhydroxydsol (auch andere positive Sole, wie Nachtblau) wird vollständig entfärbt, wenn man es durch eine Schicht von Quarzsand laufen läßt, wobei von einer Filterwirkung nicht die Rede sein kann.

[4]) Hämoglobin. Eine zusammenfassende Darstellung bei R. Zsigmondy, „Kolloidchemie", 3. Aufl. (Leipzig 1920) 376—382. Der Durchmesser der Hämoglobinmoleküle (die auf Grund der osmotischen Druckdaten mit den Ultramikronen desselben identisch sein sollen) wird zu 2,3—2,5 $\mu\mu$ berechnet. Das vollkommen farblose Filtrat ist daher schwer zu verstehen. H. Bechhold (Koll.-Zeitsschr. 1, 107 (1906); 2, 3 (1907) findet, „daß Filter, welche eine Kollargollösung von durchschnittlich 20 $\mu\mu$ gerade vollkommen zurückhalten, nur noch Spuren einer Hämoglobinlösung passieren lassen".

[5]) Den Verfassern war entweder die Arbeit von H. Quincke über die Elektrophorese (Pogg. Ann. 113, 581—598 (1861) unbekannt, oder sie betrachteten die Elektrophorese der von Quincke untersuchten groben Teilchen als ein Phänomen, das in keinem Zusammenhange mit den von ihnen beobachteten Erscheinungen stand. Gegen die erstere Annahme spricht der Umstand, daß ihr Lehrer Wm. Ramsay in seinem Vortrage über die Brownsche Bewegung (vergl. Anm. S. 82) Quinckes Arbeit zitiert; gegen die letztere das Bestreben der Autoren, kontinuierliche Übergänge von Suspensionen zu wahren Lösungen zu finden, sowie auch ihr Hinweis auf Porret (Thomsons J. 1816, Juli), dessen Arbeit auch von Quincke angeführt wird. Letzterer (l. c. S. 578) beschreibt „viele Stoffe, die alle bei hinreichender Stromintensität zur positiven Elektrode wandern, d. h. in der Richtung der negativen Elektrizitätsströmung, wenn sie in destilliertem Wasser fein verteilt und suspendiert sind". Zu diesen Stoffen gehören Platin, Gold, Kupfer, Eisen, Graphit, Quarz und Schwefel. An einer späteren Stelle

(S. 588) sagt er: „Alle diese bisher beschriebenen Erscheinungen glaube ich nun durch die Elektrizitätserregung beim Kontakt der Flüssigkeit mit der Röhrenwand und den suspendierten Teilchen erklären zu können“ und schreitet dann zur mathematischen Formulierung.

Die Versuchsanordnung von Linder und Picton ist außerdem einer klaren Deutung der Ergebnisse weniger günstig als jene von Quincke.

[6]) Es ist weder möglich noch notwendig, diese Ausführungen im einzelnen zu kommentieren, da die Verfasser eigentlich alle Fragen aufwerfen, mit deren Lösung die Kolloidwissenschaft sich seitdem befaßt hat. Es genügt wohl, darauf hinzuweisen, wie nachdrücklich sie chemische Wechselwirkung zwischen fester Substanz und Lösungsmittel betonen und bloße mechanische Zerteilung als unzulänglich betrachten, um die Eigenschaften der von ihnen untersuchten Systeme sowie die stetigen Übergänge von Einem dieser zum Anderen und schließlich zu den wahren Lösungen zu erklären. Daß das elektrische Verhalten der Sole theoretisch nicht verwertet wird, erklärt sich wohl aus dem damaligen Stande der Wissenschaft; außerdem waren die Resultate infolge der Versuchsanordnung nicht leicht zu deuten.

Lösung und Pseudolösung.

Zweiter Teil.

Einige physikalische Eigenschaften von Arsensulfid- und anderen Lösungen.

Von S. E. Linder und Harold Picton.

(J. Chem. Soc. 67, 63 [1895].)

In den Transactions für 1892, **61**, 148 ist ein Bericht über die Herstellung verschiedener „Stufen" von Arsensulfidlösung zu finden. In einer späteren Arbeit wurde aus diesen und anderen Beobachtungen der Schluß gezogen, daß keine scharfe Grenzlinie zwischen Suspensionen einerseits und vollkommener Lösung andererseits existiert: der Unterschied liegt nur im Grade der Aggregation. Wir haben zu den früheren „Stufen" der Arsensulfidlösung eine weitere hinzugefügt und haben jetzt gefunden, daß das Präparat, welches man durch Eingießen einer etwa zweiprozentigen Lösung von arseniger Säure, As_4O_6, in Schwefelwasserstoffwasser erhält, nicht nur diffundiert, sondern auch durch einen porösen Topf filtriert werden kann. Die folgenden Stufen sind bisher hergestellt worden: As_2S_3 (α), dessen Teilchen mikroskopisch sichtbar sind; As_2S_3 (β), unsichtbar, aber nicht diffusibel; As_2S_3 (γ), diffusibel, aber nicht filtrierbar, und As_2S_3 (δ), welches diffusibel und filtrierbar ist, aber den Lichtstrahl zerstreut und polarisiert.

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden mit den höheren Lösungsstufen, hauptsächlich (γ), angestellt, da die filtrierbare Lösung (δ) erst beim Abschlusse der in diesem Abschnitte mitgeteilten Versuche entdeckt wurde.

Koagulationsvermögen. Wir finden, daß metallische Salze sich in bezug auf ihr Vermögen, diese Arsensulfidlösung zu koagulieren, in scharf getrennte Gruppen ordnen. Die Gruppe, in welche ein Salz fällt, hängt von der Wertigkeit des Metalles ab[1]: so haben die dreiwertigen Metalle die höchste koagulierende Wirkung, zweiwertige ungefähr ein Zehntel

hiervon und einwertige Metalle, mit Einschluß von Wasserstoff und Ammonium, weniger als ein Fünfhundertstel. Diese Unterschiede zeigen sich auch bei einem und demselben Metalle, wenn die Wertigkeit wechselt (z. B. beim Eisen). Es ist jedoch von Interesse, daß Silber und Thallium (in Thallosalzen) in dieselbe Gruppe wie Kupfer und die zweiwertigen Metalle fallen, während Quecksilber und Blei in die Gruppe I, zusammen mit Aluminium, Eisen und den dreiwertigen Metallen zu setzen ist.

In der nachstehenden Tabelle I ist der Vergleich zwischen molaren Mengen der verschiedenen Salze angestellt. In dieser Tabelle sind die zur Koagulation nötigen relativen Mengen angegeben, wobei die Lösungen von derselben molaren Konzentration und auf Aluminiumchlorid ($AlCl_3$) als Einheit bezogen sind. So hat ein Molekül Aluminiumchlorid, $AlCl_3$ dasselbe Koagulationsvermögen wie 16,4 Mol. Kadmiumchlorid oder 750 Mol. Schwefelsäure (H_2SO_4). Das molekulare Fällungsvermögen eines Salzes wird als umgekehrt proportional zu der zur Fällung notwendigen Anzahl von Molekülen angenommen. Rechnet man mit Äquivalenten, so trifft dieselbe Beziehung zu, obzwar der Unterschied zwischen den Gruppen dann natürlich nicht so auffallend ist.

Um die Vergleiche genau zu machen, wurde durchwegs dieselbe Arsensulfidlösung verwendet und die Koagulationen wurden derart eingerichtet, daß die Endkonzentrationen der Lösungen im Augenblicke der Koagulation dieselben waren. Um dies zu erzielen, wurde die Arsenlösung vor Beginn der Titration mehr oder weniger verdünnt, je nach den bei vorläufigen Bestimmungen gefundenen Anzeichen. Kleine Unregelmäßigkeiten konnten dadurch entstehen, daß im Augenblicke, wenn der Versuch begonnen wurde, die Konzentrationen nicht genau gleich waren; außerdem liegt eine weitere Fehlerquelle darin, daß die zur Titration nötige Zeit variierte. Falls diese nicht annähernd konstant gehalten wird, so ergeben sich bedeutende Differenzen, da eine zur sofortigen Koagulation ungenügende Menge eines Fällungsmittels dieselbe im Verlauf der Zeit bewirkt[1]). Diese Schwierigkeiten wurden jedoch in befriedigender Weise überwunden.

Die Unterschiede in dem Fällungsvermögen, die bei Salzen von Metallen verschiedener Wertigkeit beobachtet

wurden, sind so auffallend, daß dieses Vermögen eine bequeme Probe für die Wertigkeit eines Metalles in einer gegebenen Verbindung bilden könnte. Wir beabsichtigen, unsere Arbeiten über die Koagulation niedriger Lösungsstufen fortzusetzen. (Siehe Tabelle I.)

Das wahre Wesen der Koagulation ist uns gegenwärtig unbekannt, doch hat eine sorgfältige Untersuchung des Koagulums, welches sich aus einer Arsensulfidlösung γ auf Zusatz eines Metallsalzes abscheidet, etwas Licht auf diese Frage geworfen. Da wir gefunden hatten, daß Bariumchlorid das Sulfid in einer zum Auswaschen besonders geeigneten Form fällte und da sich sowohl Barium als Chlor in Lösung schnell und genau bestimmen lassen, wurde dieses Salz für die Versuche gewählt. 30 ccm einer Arsonsulfidlösung γ mit einem Gehalte von ungefähr 1 g As_2S_3 wurden auf 100 ccm verdünnt und durch sorgfältigen Zusatz von 10 ccm einer Chlorbariumlösung (mit einem Gehalte von ungefähr 208 g des Salzes auf 20 l) koaguliert, worauf das Ganze auf 250 ccm verdünnt und das Sulfid absetzen gelassen wurde; 100 ccm der klaren Flüssigkeit wurden dann abgezogen und das Barium als Sulfat gefällt; das Chlor wurde in einer zweiten Probe bestimmt. Es wurden die folgenden Gewichte von Barium und Chlor gefunden:

Barium 0,02422 Chlor 0,01880.

10 ccm derselben Chlorbariumlösung wurden auf 250 ccm verdünnt; 100 ccm gaben:

Barium 0,02663 Chlor 0,01880.

Wie man sieht, hat das Barium merklich abgenommen, während das Chlor konstant geblieben ist; das erstere ist der Lösung durch das Arsensulfid entzogen worden, in welchem es nach sorgfältigem Auswaschen des überschüssigen Chlorbariums leicht nachgewiesen werden kann; es zeigt sich dann, daß das Sulfid sehr merkliche Spuren von Barium enthält, aber frei von Chlor ist.

Diese Versuche mit Chlorkalzium wiederholt, gaben ähnliche Resultate; es wurde der Lösung Kalzium entzogen, während der Betrag an Chlor konstant blieb. Das Kalzium konnte im gefällten Sulfide selbst nach sorgfältigem und lange fortgesetztem Waschen leicht nachgewiesen werden[8].

Metall	Chloride	Bromide	Jodide	Fluoride	Nitrate	Sulfate	Oxalate	Sulfite	Arsenate	Phos-phate	Tartrate
Aluminium	1,0	—	—	—	—	0,60	—	—	—	—	—
Kali Alaun	—	—	—	—	—	0,65	—	—	—	—	—
Amm. Alaun	—	—	—	—	—	0,60	—	—	—	—	—
Eisen (Ferri-)	2,2	—	—	—	—	1,50	—	—	—	—	—
Amm. Eisen Alaun	—	—	—	—	—	1,65	—	—	—	—	—
Chrom	—	—	—	—	—	1,25	—	—	—	—	—
Kali-Chrom Alaun	—	—	—	—	—	1,00	—	—	—	—	—
Lanthan	—	—	—	—	—	0,60	—	—	—	—	—
Didym	—	—	—	—	—	0,65	—	—	—	—	—
Zer	—	—	—	—	—	0,60	—	—	—	—	—
Blei	3,65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Quecksilber	5,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kadmium	16,4	15,5	22,7	—	14,6	15,0	—	—	—	—	—
Magnesium	18,6	21,3	—	—	—	34,1	—	—	—	—	—
Barium	19,1	—	—	—	18,6	—	—	—	—	—	—
Strontium	20,0	—	—	—	20,9	—	—	—	—	—	—
Kalzium	21,3	21,3	—	—	20,9	26,0	—	—	—	—	—
Zink	21,8	—	—	—	—	27,3	—	—	—	—	—
Eisen (Ferro-)	23,1	—	—	—	—	32,7	—	—	—	—	—
Kobalt	20,9	—	—	—	22,3	31,8	—	—	—	—	—
Nickel	24,6	—	—	—	—	26,8	—	—	—	—	—
Mangan	—	—	—	—	—	32,8	—	—	—	—	—
Silber	—	—	—	—	20,0	8,8	—	—	—	—	—
Kupfer	—	—	—	—	—	14,8	—	—	—	—	—
Thallo-	—	—	—	—	—	13,0	—	—	—	—	—
Wasserstoff	954	909	933	—	933	750	1980	3640	5110	4430	—
Ammonium	1010	1200	1200	—	1200	778	818	—	1140	1460	—
Kalium	1590	1640	1660	1660	1700	1000	705	—	—	—	1140
Lithium	—	—	—	—	1700	1020	—	—	—	—	—
Natrium	1680	1770	1980	1980	1800	1110	—	1890	—	1460	—

Wir fanden es unmöglich, diese kleinen Spuren von Barium oder Kalzium mit kaltem Wasser auszuziehen, und selbst nach dem Kochen mit Wasser hielt das Sulfid dieselben noch zurück; ähnliche Resultate wurden mit anderen Metallsalzen erhalten [4]). Digeriert man aber das derart durch Zusatz einer verdünnten Lösung eines Metallsalzes gefällte Sulfid wenige Minuten mit einer kalten verdünnten Lösung eines anderen Salzes, so findet ein vollständiger Austausch zwischen den Metallen statt und man findet, daß das Sulfid die geringe Spur des ursprünglichen Metalles vollkommen verloren hat; letzteres kann leicht im Filtrate nachgewiesen werden, wogegen eine kleine Menge des zweiten Metalles dem Sulfide anhaftet, von dem es durch Waschen mit kaltem Wasser nicht entfernt werden kann [5]).

Fällt man z. B. das Sulfid mit einer verdünnten Chlorbariumlösung (208 g auf 20 l), wäscht sorgfältig, um alles überschüssige Salz zu entfernen, und digeriert das Koagulum mit verdünntem Kalziumnitrat (164 g auf 20 l), so wird das Barium im Sulfid vollständig durch Kalzium ersetzt, während weder im Filtrat noch im Sulfid eine Spur von Chlor nachzuweisen ist. In ähnlicher Weise kann das Barium mittels Kaliumnitrat oder Ammoniumchlorid extrahiert werden; zu diesem Zwecke wurden Lösungen von 1 g-Molekül in 4 l verwendet. Infolge der Schwierigkeit, Spuren von Kalium und Ammonium nachzuweisen und das Sulfid von überschüssigem Salze reinzuwaschen, fanden wir es unmöglich, die Gegenwart von Kalium oder Ammonium in dem gefälltem Sulfide nachzuweisen, doch ist kein Grund zu der Annahme vorhanden, daß die Wirkung dieser Salze eine Ausnahme bildet.

Diese Fähigkeit der Metalle, einander in ihren Verbindungen mit Arsensulfid zu ersetzen, muß eher der Massenwirkung als der Wahlverwandtschaft zugeschrieben werden, obwohl die Natur des Metalles großen Einfluß hat auf die Beständigkeit der hierbei entstehenden Verbindung. Denn, obwohl ein- und zweiwertige Metalle in denselben Salzen sehr verschiedene Fällungsvermögen für die Arsensulfidlösung besitzen, so ist es doch möglich, ein zweiwertiges Metall wie Kalzium durch einfache Digestion mit einer Kalium- oder Ammoniumsalzlösung von geeigneter Konzentration vollständig zu verdrängen; ja, es können sogar zwei Metalle

einander auf dieselbe einfache Art ersetzen. So kann man das Kalzium in dem mit Chlorkalzium koagulierten Arsensulfid leicht durch Kobalt verdrängen, indem man das sorgfältig gewaschene gefällte Sulfid mit einer Lösung von Kobaltchlorid oder -sulfat extrahiert, während in derselben Weise, wenn man Kobaltsalze zur Fällung des Sulfids benützt, das immer im Niederschlage vorzufindende Kobalt leicht durch Kalzium verdrängt werden kann.

Ein weiterer Punkt von Interesse liegt darin, daß die Wirkung additiv ist, wenn man Salze derselben Gruppe nacheinander zusetzt, um Koagulation herbeizuführen, daß dies aber bei Salzen aus verschiedenen Gruppen nicht der Fall ist [6]). So waren, um 26 ccm Arsensulfidlösung zu koagulieren, entwender 4,9 ccm Chlorammoniumlösung (26,7 g auf 1 l) oder 4,20 ccm Salzsäure (18,8 g auf 1 l) notwendig; wurden aber erst 2 ccm der Chlorammoniumlösung zugesetzt, so genügten 2,4 ccm Salzsäure, um die Koagulation zu Ende zu führen; die berechnete Quantität ist 2,5 ccm.

Tabelle II.

Koagulation durch sukzessiven Zusatz verschiedener Salze derselben Gruppe.

Salz A	Volumen A	Salz B	Volumen B, erforderlich um vollständige Koagulation herbeizuführen	Volumen B berechnet
		Salzsäure	4,20	
Ammoniumchlorid	4,90			
Ammoniumchlorid	2,00	Salzsäure	2,40	2,50
Salzsäure	2,60	Ammoniumchlorid	1,75	1,85
		Salpetersäure	4,10	
Salzsäure	2,35	Salpetersäure	1,97	1,80
		Kaliumsulfat	4,40	
Salpetersäure	2,00	Kaliumsulfat	1,95	2,25
Ammoniumchlorid	2,00	Kaliumsulfat	2,40	2,60
Kalziumnitrat	4,60			
		Bariumchlorid	4,20	
Kalziumnitrat	2,20	Bariumchlorid	2,80	2,20

Tabelle III.

Koagulation durch sukzessiven Zusatz verschiedener Salze aus verschiedenen Gruppen.

Volumen von Salz A (Chlorkalium)	Volumen von Salz B, erforderlich um vollständige Koagulation herbeizuführen (Strontiumchlorid)	Volumen von Salz B berechnet	Differenz	Volumen von Salz A (Strontiumchlorid)	Volumen von Salz B (Chlorwasserstoff), erforderlich um vollständige Koagulation herbeizuführen	Volumen von Salz B berechnet	Differenz
0,00	4,40			0,00	4,15		
0,30	4,90	4,20	+0,70	0,30	4,10	3,87	+0,23
0,60	5,40	4,00	1,40	0,60	4,15	3,59	0,56
0,90	5,50	3,80	1,70	0,90	4,00	3,31	0,69
1,20	5,55	3,60	1,95	1,20	3,87	3,03	0,84
1,50	5,70	3,40	2,30	1,50	3,70	2,75	0,95
1,80	5,90	3,20	2,70	1,80	3,60	2,47	1,13
2,10	6,00	3,00	3,00	2,10	3,45	2,19	1,26
2,40	5,70	2,80	2,90	2,40	3,38	1,91	1,47
2,70	5,65	2,60	3,05	2,70	3,05	1,63	1,42
3,00	5,30	2,40	2,90	3,00	2,75	1,35	1,40
3,30	5,10	2,20	2,90	3,30	2,35	1,07	1,28

Bei Kalium- und Strontiumchlorid dagegen ist die Wirkung nicht additiv. Ja, so seltsam dies auch scheint, die zur Fällung nötige Menge von Strontiumchlorid wird sogar durch den vorherigen Zusatz von Kaliumchlorid erhöht [7]). Wir finden auch, daß bis zu einem gewissen Punkte um so mehr Strontiumchlorid zur Fällung nötig ist, je mehr Kaliumchlorid zugesetzt wird; überschreitet jedoch das Verhältnis von Kaliumchlorid diese Grenze, so beginnt jeder weitere Zusatz dieses Salzes die zur Fällung nötige Menge an Strontiumchlorid zu verringern. Diese Resultate wurden so weit geführt, als dies ohne vollständige Koagulation durch Kaliumchlorid möglich war.

Die umgekehrte Titration wurde mit Strontiumchlorid und Chlorwasserstoff versucht. Auch sie zeigte einen maximalen, hemmenden Einfluß des Strontiumchlorids.

Fällungsvermögen und Dissoziation. Da es wahrscheinlich erscheint, daß das den Metallsalzen eigene Fällungsvermögen für Arsensulfid ausschließlich von dem positiven Radikal herrührt, so ist die Frage von Interesse, ob das Fällungsvermögen von Salzen desselben Metalles proportional ist

der Anzahl der freien positiven Ionen, welche in der Lösung, aus welcher das Arsen ausfällt, vorhanden sind*). Daß ein enger Zusammenhang zwischen der Dissoziation und dem Fällungsvermögen besteht, wird sofort klar, wenn man die Tabelle der relativen fällenden Wirkung von Metallsalzen näher betrachtet (Tabelle I, S. 121). Man findet dort, daß Wasserstoff in den Säuren, die leicht in Lösung dissoziieren, wie Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Salpeter- und Schwefelsäure, ein bedeutend größeres Fällungsvermögen besitzt als in den weniger dissoziierten Säuren, wie Oxal-, Phosphor- und Arsensäure, während es sich als unmöglich herausgestellt hat, Arsensulfidlösung mit Wein-, Bernstein- oder Essigsäure, die kaum dissoziiert sind, überhaupt zu koagulieren.

Vergleicht man das Fällungsvermögen von Salzen derselben Gruppe, so muß man eher die Äquivalentgewichte als die Molekulargewichte der Salze in Betracht ziehen. Nehmen wir an, daß das „äquivalente" Fällungsvermögen, c, eines Salzes proportional ist der Anzahl von freien, positiven Ionen in der Lösung, aus welcher das Arsensulfid ausfällt und proportional einer Konstante Θ, welche von der Natur des positiven Radikals des betreffenden Salzes abhängt, so erhalten wir die Beziehung:

$$c/c' = x\Theta/x'\Theta',$$

in der die Zeichen bedeuten: c und c′ die äquivalenten Fällungsvermögen der beiden Salze, Θ und Θ' Konstanten, die von der Natur des Metalles abhängen, und x und x′ Zahlen, die der Anzahl von in freie Ionen dissoziierten Molekülen proportional sind (die Werte von x und x′ berechnen sich aus den elektrischen Leitfähigkeiten). Für Salze eines und desselben Metalles ist $\Theta = \Theta'$, und die Gleichung reduziert sich auf:

$$c/c' = x/x'.$$

*) Bei einwertigen Metallen enthält diese ungefähr 1 Mol des Salzes in 10 l; bei zweiwertigen ungefähr 1 Mol in 500 l; bei dreiwertigen haben wir gefunden, daß das Sulfid sich aus einer Lösung abscheidet, die 1 Mol des Salzes in 10000 l enthält.

Die Richtigkeit dieser Gleichung wird durch die in der nachstehenden Tabelle gegebenen Resultate bewiesen, in welcher die relativen Fällungsvermögen und die Dissoziationen für die Chloride, Nitrate und Sulfate des Wasserstoffs und des Kaliums verglichen sind, beide bezogen auf Chlorid als Einheit.

Tabelle IV.

Säure	Wasserstoff		Kalium	
	Fällungsvermögen	Dissoziation	Fällungsvermögen	Dissoziation
Cl	1,00	1,00	1,00	1,00
NO_3	1,02	1,00	0,93	0,99
$SO_4/2$	0,64	0,66	0,80	0,82

Nun hat Kohlrausch gezeigt, daß die molekulare Leitfähigkeit eines Salzes folgende Form hat:

$$\mu = x(u + v),$$

wo μ die molekulare Leitfähigkeit ist, x der in Ionen dissoziierte Bruchteil des Elektrolyten und u und v die Geschwindigkeiten der Ionen.

Für die molekulare Leitfähigkeit zweier Salze ergibt sich demnach:

$$\frac{\mu}{\mu'} = \frac{x(u+v)}{x'(u'+v')}.$$

Vergleicht man Salze desselben Metalles, so ist $u = u'$, und ferner hat v einen nicht sehr weit von v' verschiedenen Wert für Chloride, Iodide, Bromide, Nitrate und Sulfate. Die Gleichung wird daher angenähert die Form: $\mu/\mu' = x/x'$ annehmen, und wir sollten demgemäß erwarten, zu finden, daß die äquivalenten Fällungsvermögen zweier Salze desselben Metalles proportional sind den äquivalenten Leitfähigkeiten der Salze bei derjenigen Konzentration der Lösung, bei welcher die Fällung des Sulfides stattfindet. Denn es ist

$$\mu/\mu' = x/x' = c/c'.$$

Die nachstehende Tabelle V gibt eine Zusammenstellung der äquivalenten Leitfähigkeiten und der äquivalenten Fällungsvermögen für die Chloride, Bromide, Jodide, Nitrate und Sulfate von Kalium, Wasserstoff, Natrium und Ammonium, in allen Fällen auf das Nitrat als Einheit bezogen; die Übereinstimmung zwischen den beiden Zahlenreihen ist recht genau.

Tabelle V.

Säure	Kalium		Wasserstoff		Natrium		Ammonium	
	Molekulare Leitfähigkeit	Fällungsvermögen	Molekulare Leitfähigkeit	Fällungsvermögen	Molekulare Leitfähigkeit	Fällungsvermögen	Molekulare Leitfähigkeit	Fällungsvermögen
Cl	1,08	1,07	0,94	0,98	1,05	1,07	1,02	1,19
Br	1,08	1,04	0,99	1,08	1,06	1,05	1,10	1,00
I	1,08	1,04	1,01	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
NO_3	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$SO_4/2$	0,85	0,85	0,62	0,62	0,88	0,81	0,82	0,77

Aus obigen Versuchen scheint demnach hervorzugehen, daß das Fällungsvermögen vollständig bestimmt wird von der Anzahl von freien positiven Ionen, die in der Sulfidlösung im Augenblicke der Koagulation vorhanden sind, und außerdem, daß irgendeine Reaktion zwischen dem Sulfid und dem Metallsalze stattfindet; das Wesen dieser Reaktion ist jedoch sehr zweifelhaft, und es bietet sich keine befriedigende Erklärung derselben.

Spezifisches Gewicht. Die Beziehung zwischen dem spezifischen Gewichte und der Verdünnung von Arsensulfidlösungen wird durch eine gerade Linie dargestellt.

Die nachstehende Tabelle gibt die spezifischen Gewichte von Arsensulfidlösungen verschiedener Konzentration. Bei Lösungen von Metallsalzen, z. B. Chlorkalium von gewöhnlicher Konzentration (bis hinab zu 1 Prozent), ist die Beziehung zwischen spezifischem Gewichte und Verdünnung nicht linear. Dasselbe gilt von konzentrierten Lösungen von Rohrzucker, die jedoch unterhalb einer Konzentration von etwa 7 Prozent sich wie die Arsensulfidlösungen verhalten.

Tabelle VI.
Spezifisches Gewicht von Arsensulfidlösungen.

Untersuchte Lösung	Gehalt der Lösung	Spezifisches Gewicht bei 22° (gefunden)	Spez. Gewicht, berechnet unter der Annahme, daß die Beziehung zwischen s. G. und Konzentration eine lineare ist	Differenz
Arsensulfid (γ)	4,4*) Prozent	1,038810		
"	2,2 "	1,016880	1,016905	− 0,000025
"	1,1 "	1,008435	1,008440	− 0,000005
"	0,55 "	1,004200	1,004218	− 1,000018
"	0,275 "	1,002110	1,002100	+ 0,000010
"	0,1875 "	1,001050	1,001055	− 0,000005
"	0,06875 "	1,000537	1,000535	+ 0,000010
"	0,03438 "	1,000265	1,000267	0,000000
"	0,01719 "	1,000134	1,000134	+ 0,000003

Volumveränderung. Es ist von Interesse, als Bestätigung des Obigen zu bemerken, daß bei der Koagulation einer Lösung absolut keine Volumveränderung eintritt. Die hierbei angewendete Methode war wie folgt. Eine große Flasche von 750 ccm Inhalt war mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel, welcher ein Kappillarrohr trug, versehen. Der Kubikinhalt von 10 mm dieses Rohres war 0,0133 ccm. Die Arsensulfidlösung wurde koaguliert durch Zusatz von Kalziumchlorid, das sich in einem Kölbchen mit fein ausgezogener Spitze befand. Da das Chlorid an sich bei der Mischung mit Wasser eine Kontraktion hervorruft, so wurde diese zuerst mit einem bekannten Gewicht von Chlorkalzium bestimmt, und dasselbe Gewicht wurde bei den Koagulationsversuchen verwendet. Der Apparat war natürlich äußerst empfindlich gegen Temperaturwechsel und ließ einen Unterschied von 0,05 ° erkennen. Aus diesem Grunde wurde die Flasche in einem Wasserstrome von gleichmäßiger Temperatur eingetaucht. Nach der Koagulation wurden die Ablesungen fortgesetzt, bis das Niveau absolut konstant war. Die Resultate beweisen, daß die bei der Koagulation be-

*) Dies war die konzentrierteste Lösung, die hergestellt werden konnte.

obachtete Volumveränderung genau jene ist, die vom Chlorkalzium und Wasser herrührt.

Tabelle VII.
Volumveränderung bei der Koagulation von Arsensulfid.

Flüssigkeit in der Flasche	Zur Koagulation verwendete Menge von Chlorkalzium	Senkung der Flüssigkeit in der Kapillare	Volumveränderung
Dest. Wasser	1,7870 g	13,3 mm	0,0177 cm
„ „	1,1780 „	13,0 „	0,0174 „
Arsensulfid (γ) (1,25 %ige Lösung)	1,7870 „	13,1 „	0,0175 „

Oberflächenspannung. Soweit dies mit den hierzu benützten Instrumenten bestimmt werden konnte, wird die Oberflächenspannung des Wassers durch das gelöste Arsensulfid nicht beeinflußt. Es wurde ein in Millimeter geteiltes Kapillarrohr verwendet, welches, um den Einfluß von Ungleichmäßigkeiten im Lumen zu vermeiden, so angeordnet war, daß die Flüssigkeit immer an demselben Teilstriche stand. Bei Ausführung der Versuche wurde das Rohr vor allem sehr sorgfältig mit Soda und heißem Königswasser und zum Schlusse mit Wasser gewaschen. Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde dann mehreremals durch das Rohr gesaugt und wurde dann im Rohre fallen gelassen, bis die Einstellung konstant war; hierauf wurde sie unter dieses Niveau hinabgedrückt und aufsteigen gelassen. Wenn die beiden Einstellungen zusammenfielen, so wurde das Ergebnis als befriedigend betrachtet. Bei den vergleichenden Versuchen wurde die Temperatur innerhalb Schwankungen von höchstens 0,05° konstant gehalten.

Eine 2 %ige Lösung von Arsensulfid gab einen kapillaren Anstieg von 387,5 mm, der berechnete Anstieg war 387,7, eine Differenz von — 0,2 mm. Andererseits gab eine 2,5 %ige Rohrzuckerlösung einen Anstieg von 384,7 mm, während der berechnete Wert 383,8 war, eine Differenz von + 0,9 mm. Diese Differenz, obzwar nicht groß, ist merkbar, und bei konzentrierten Zuckerlösungen nehmen die Differenzen in derselben Richtung zu. Bei den Sulfiden

dagegen ist der Anstieg einmal um 0,2 mm zu niedrig, das andere Mal um 0,1 mm zu hoch[8]).

Osmotischer Druck. Trotzdem wir ziemlich viel Arbeit an diesen Gegenstand gewendet haben, ist es uns nicht gelungen, befriedigende Resultate zu erhalten. Quantitative Vergleiche scheinen vorläufig unmöglich zu sein, da der Druck bei Verwendung verschiedener Zellen sowie aus Gründen, die bisher nicht aufzufinden sind, variiert. Bei Benützung eines Apparates nach Adie (Trans. 1891, **59**, 344)[9]), wobei jedoch die poröse Zelle und das Manometer mit Wasser gefüllt waren, das Manometer offen zur Atmosphäre und die Arsensulfidlösung außerhalb der Zelle, fanden wir für eine 4 %ige Lösung mit einer gewissen Zelle 17 mm Wassersäule. Hämoglobin in Lösung gab ebenfalls einen geringen Druck, wie auch Rowneys Indigoaquarellfarbe. Eine grobe Indigosuspension, bestehend aus Teilchen, die mit einem Objektiv von 1 Zoll Brennweite sichtbar waren, gab keinen Druck. Auch bei filtrierbaren Substanzen fanden wir, daß sie keinen dauernd osmotischen Druck gaben. Wir erwähnen diese Ergebnisse nur als vorläufig und hoffen mit der Zeit mehr Material zu sammeln.

Neue Lösungen. Von neuen Lösungen, die untersucht worden sind, mögen außer dem Arsensulfid (δ) Chapmans Uranium- und Ferridextrosate erwähnt werden[10]). Beide zerstreuen im reinen Zustande das Licht und sind nicht filtrierbar. Das letztere jedoch, in Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumchlorid, zerstreut das Licht nicht und läßt sich filtrieren. Zwei komplizierte, von Wolcott Gibbs (Proc. Amer. Acad. **15**, 1; **16**, 126; **18**, 271, usw.) beschriebene Wolframate sind ebenfalls untersucht worden. Das Bariumsalz, $20WO_3P_2O_56BaO + 48H_2O$, zeigte keinen Lichtkegel und ließ sich leicht filtrieren. Das gleiche gilt von dem komplexeren Salze $60WO_3, 3P_2O_5, V_2O_5, 18BaO + 150H_2O$; Gibbs betrachtet dieses Salz als ein chemisches Individuum, da es, unter verschiedenen Bedingungen bereitet, dieselbe Zusammensetzung besitzt.

Rückgang des Arsensulfids (δ). Was das filtrierbare Arsensulfid (δ) betrifft, so ist noch folgendes zu erwähnen. Setzt man dieser Lösung einige Tropfen einer sehr verdünnten Chlornatriumlösung zu, so wird sie sofort unfiltrierbar und ist demnach in der Stufenleiter der Lösungen zurück-

gegangen. Dieses Resultat ist insofern von Interesse, als es darauf hindeutet, daß ein Fällungsmittel die Wirkung hat, die Größe *aller* vorhandenen Aggregate wahrscheinlich in demselben Maße zu erhöhen. Wir fanden, daß die hierbei verwendete Zelle nach sorgfältiger Extraktion die Filtration von Eisenhydroxyd, selbst nach Zusatz von Eisenchlorid, vollständig verhinderte. Konzentrierte Arsensulfidlösungen (4 $^0/_0$) scheinen auch durchweg unfiltrierbar zu sein.

Filtration von Farbstoffen. Wir fanden, daß Methylviolett, Hofmanns Violett und Magenta nicht filtrierbar sind, obwohl sie das Licht nicht zerstreuen. Dieses anscheinend anomale Resultat erklärte sich, als wir fanden, daß der Farbstoff Lösungen, die der Einwirkung von Bruchstücken der Zelle ausgesetzt waren, entzogen wurde. In diesem Falle liegt eine besondere, auswählende Wirkung des Materials vor, die ganz verschieden ist von der wirklichen Filtration von Arsensulfid usw., welches der Lösung nicht entzogen wird.

Wirkung niedriger Temperaturen und der Aufbewahrung. Läßt man eine Lösung von Arsensulfid (γ) gefrieren, so fällt das ganze Sulfid aus; setzt man jedoch Alkohol zu, um das Gefrieren zu verhindern, und kühlt dann mit Eis und Salz ab, so tritt keine Koagulation ein. An Eisenhydroxydlösungen wurden dieselben Beobachtungen gemacht. Eine ungefähr 2 $^0/_0$ige Lösung von Arsensulfid, die vor 3 Jahren (17. August 1891) bereitet wurde, zeigt bis jetzt keine Anzeichen von Koagulation.

Parmiter's Foundation School, Victoria Park.

Anmerkungen.

[1]) Der Einfluß der Wertigkeit des fällenden Kations war bereits 18 Jahre früher von H. Schulze klar erkannt worden (vgl. dessen Arbeit „Schwefelarsen in wäßriger Lösung" S. 14).

[2]) Der Einfluß des Zeitfaktors war ebenfalls schon von H. Schulze betont worden a. a. O. S. 9.

[3]) Die Bestimmung des im Koagulum mitgefällten Kations ist wohl zuerst von W. R. Whitney und J. E. Ober (Zeitschr. f. physik. Chemie. 39, 630 [1902]) ausführlich wiederholt worden. Ebenso wiederholten sie L. und P.s Versuche über die Verdrängung des ursprünglich zur Fällung benützten Kations durch ein anderes und fanden, daß durch Behandlung des Ba-haltigen Koagulums mit NH_4Cl etwa 90 Prozent des Ba verdrängt werden konnten. Sie erklären den Fällungsvorgang folgendermaßen: „Die natürliche Folgerung aus diesen Versuchen besteht darin, daß das Kolloid eine Hydrolyse des Salzes bewirkt und der sich bildende Niederschlag die Base zurückhält, während die in Freiheit gesetzte Säure im Filtrat zurückbleibt. Wie ein solches Mitreißen eines basischen Hydrats unter Freiwerden von Säure zustande kommt, muß allerdings als unerklärlich dahingestellt werden." Die Autoren vergleichen dann die Fällungswirkung einer größeren Anzahl von Chloriden ein- und zweiwertiger Metalle und fassen die Ergebnisse wie folgt zusammen: „Im Falle eines der untersuchten Kolloide (As_2S_3) wurde festgestellt: erstens, daß die Zusammensetzung des niedergeschlagenen Kolloids mit Bezug auf seinen Gehalt an Elektrolyt sowohl von seiner eigenen Konzentration in der Lösung wie von derjenigen des ausfällenden positiven Ions unabhängig ist; zweitens, daß das Kolloid eine Hydrolyse des Salzes bewirkt, indem es die Base absorbiert und die Säure in der Lösung hinterläßt; durch Vergleich der Verhaltens verschiedener Elektrolyte wurde festgestellt, daß verschiedene Metalle in den kolloiden Niederschlag im Verhältnis ihrer chemischen Äquivalente eingehen."

[4]) Hierzu vgl. A. Semler, „Versuche über chemisches Verhalten und Färbungen der ionogenen Komplexe des As_2S_3-Sols" (Koll.-Zeitschr. 34, 209 [1924]). Er schreibt: „Der am Sol VI zwecks Bestimmung der Ba-Aufnahme erhaltene lufttrockene und ausgesprochen rote Niederschlag wurde sorgfältig vom Filter abgelöst und mit 40 ccm Wasser kurz in der Hitze und sodann bei Zimmertemperatur ausgezogen. Hierbei erfolgte wieder der früher beobachtete Farbübergang rot gelb."

„Drei sukzessive so erhaltene Auszüge wurden abfiltriert, eingeengt und in der Hitze mit je 1 ccm n/2 H_2SO_4 versetzt, wobei sich nach ca. zehn Minuten im ersten Auszug und 30 Minuten im zweiten Auszug eine schleierartige Trübung von $BaSO_4$ bildete, welche nach 36 Stunden gut abgesetzt war. Im dritten Auszug war die Trübung äußerst schwach und setzte sich auch nicht mehr ab. Die Auszüge 1 und 2 zwei wurden vereinigt, abdekantiert, wiederholt durch Dekantation gewaschen und mit einer Spur des Niederschlags die Ba-Flammenreaktion vorgenommen, welche unzweifelhaft Ba ergab."

„Dieser Ba-Nachweis steht im Gegensatz zu einer Beobachtung von Linder und Picton", d. i. mit dem angemerkten Passus.

Semler und W. Pauli (Koll.-Zeitschr. 34, 145 [1924]) gelangen zu dem Schlusse, daß die disperse Phase des Arsentrisulfidsols aus Komplexen von As_2S_3 und sulfarseniger Säure, $H_2As_2S_4$, besteht. Aus der H-Ionen-Konzentration einerseits und der zur Fällung nötigen Menge von Ba andererseits ergibt sich, daß im Sol die Hälfte der vorhandenen sulfarsenigen Säure ionisiert ist. Zur weiteren Stütze dieses Schemas dient die Tatsache, daß Bariumsulfarsenit rot ist.

[5]) Diese Versuche scheinen außer von Whitney u. Ober (Anm. 3) von keinen späteren Beobachtern wiederholt worden zu sein.

[6]) Über diese sehr komplizierten Erscheinungen liegt nur wenig neueres Versuchsmaterial vor; eine zusammenfassende Darstellung findet sich im Kapitel „Die Flockung durch Gemische von Elektrolyten" in H. Freundlichs „Kapillarchemie" (2. Aufl., Leipzig 1922, S. 632—636). Der Einfluß der Hydratation der Ionen macht sich bemerklich, doch schreibt F.: „Die bisherigen Versuche genügen noch nicht, um die Erscheinungen vom theoretischen Standpunkte aus klar zu deuten."

[7]) Dasselbe Verhalten zeigt sich bei der Fällung von As_2S_3-Sol mit LiCl und $MgCl_2$: das einwertige Kation erhöht die Beständigkeit gegenüber dem zweiwertigen (H. Freundlich a. a. O. 6).

[8]) Da weder die Steighöhe reinen Wassers noch die Dichten des Sulfidsols bezw. der Zuckerlösung angegeben sind, so ist ein Vergleich der Oberflächenspannung nicht möglich. Rohrzucker erhöht nach F. Plato (Wissensch. Abh. der Kaiserl. Normal-Aichungskomm. 2. Heft 123 [1900]) die Oberflächenspannung der wäßrigen Lösung, doch beträgt der Zuwachs bei der Konzentration von 2,5 % weniger als 0,25 %, oder bei einer Steighöhe von 387,5 mm etwa 0,9 mm. Wie die „berechneten" Werte der Oberflächenspannung erhalten wurden, ist nicht klar.

Lineare Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration ist auch von L. Zlobicki (Bull. d'Acad. de Cracov. 488 [1906]) bei Edelmetallsolen und von Freundlich und Leon-

hardt (Koll. Beih. 7, 206 [1915]) beim Vanadiumpentoxydsol gefunden worden.

[9]) Der von R. H. Adie beschriebene Apparat ist ein Pfefferschen Osmometer mit poröser Porzellanzelle, in der die Kupferferrocyanidmembran niedergeschlagen wird, und geschlossenem Quecksilbermanometer. Die Arbeit gibt sehr sorgfältige Vorschriften für die Herstellung der Membran und die Verbindung zwischen poröser Zelle und Manometer.

[10]) A. C. Chapman, J. Chem. Soc. 59, 328 (1891) stellt diese Verbindungen her durch Zusetzen von Ammoniak zu einer mit Dextrose gesättigten Lösung des Metallchlorids und nachträgliche Fällung mit Alkohol, oder durch Fällung der ammoniakalischen Hydroxydlösungen mit 90%igem Alkohol. Die feuchten Niederschläge lösen sich leicht in Wasser, durch Trocknen werden sie unlöslich.

Studien über die Demulsion des Chlorsilbers.

Von Prof. **Francesco Selmi.**

(Nuovi Ann. d. Scienze Naturali di Bologna, Serie II, Band IV, 146 [1845].)

Was Emulsionen und Demulsionen sind.

Der Ausdruck Emulsion[1]) bedeutet, wie jedermann weiß, eine trübe und etwas dicke Flüssigkeit, bestehend aus einem Menstruum, gewöhnlich Wasser, und einem oder mehreren Körpern in einem Zustande äußerst feiner Verteilung, welche darin zerstreut, aber nicht gelöst verbleiben. Berzelius[2]) ist der Ansicht, daß die Emulsionen sich wenig von den Lösungen unterscheiden, und nennt sie den letzteren ähnlich, eine Auffassung, die meines Erachtens richtig ist. Der wirkliche Unterschied zwischen den beiden besteht im folgenden: in den ersteren durchdringt der verteilte Körper die Masse der Flüssigkeit in Form von äußerst feinen Teilchen, welche, so wie Dampfbläschen, eine Anzahl Moleküle enthalten, während in den letzteren die gelöste Substanz in Moleküle aufgelöst oder in Gas verwandelt ist[3]), wodurch sie befähigt wird, einem Teile der Lichtstrahlen oder selbst dem ganzen Strahlenbündel den Durchgang zu gestatten.

In beiden Fällen wirken zwei Ursachen zusammen, um die Körper derartig zerteilt zu erhalten: 1. die ihnen innewohnende Eigenschaft, sich in kleinste Teilchen aufzulösen und sich in der Flüssigkeit zu bewegen und darin auszubreiten, sobald sie von derselben berührt werden, 2. die Adhäsion zwischen den emulgierten oder gelösten Teilchen und den Flüssigkeitshäutchen, in welche sie eingelagert sind[4]).

Manche emulgierte Substanzen erscheinen, wenn die Emulsion unter dem Mikroskope betrachtet wird, in der Flüssigkeit zerstreut in der Form von Kügelchen, manchmal vollkommen sphärisch, manchmal in die Breite gedrückt oder in die Länge gezogen; andere erscheinen als formlose Stücke ohne jede Regelmäßigkeit.

Manche bleiben lange mit dem Menstruum verbunden, während andere ein stärkeres Bestreben haben, sich abzusetzen; einige entstehen aus flüssigen oder weichen Körpern, andere aus festen und harten.

Diese Unterschiede sind genügend ausgesprochen, um es ratsam zu machen, die beiden Arten von emulgierten Substanzen mit eigenen Namen zu belegen, welche anzeigen, ob sie zu der einen oder anderen gehören. Aus diesem Grunde beabsichtige ich, den Namen *Emulsionen* beizubehalten für die Vereinigung einer Flüssigkeit mit flüssigen oder weichen, in Form von Kügelchen verteilten Substanzen, und die Verbindung einer Flüssigkeit mit festen und harten Körpern, die in winzige, formlose Stückchen zerteilt sind, *Demulsion* [5]) zu nennen.

Was bereits über die Demulsion des Chlorsilbers bekannt ist.

Die hauptsächlichsten Eigenschaften dieser Demulsion konnten dem aufmerksam beobachtenden Auge des Chemikers nicht entgehen, da er bei Analysen zur Bestimmung von Chlor oder von Silber oft mit derselben zu tun hatte, und sie sind in der Tat in dem unschätzbaren Lehrbuch der Chemie von Berzelius beschrieben zu finden, in dem Abschnitt, in welchem er vom Chlorsilber spricht (a). „In der Analyse (lautet er) benützt man die Unlöslichkeit des Chlorsilbers, um die in einer Flüssigkeit enthaltene Salzsäure zu bestimmen. Um dies auszuführen, muß man die Flüssigkeit, aus welcher das Chlorid gefällt werden soll, erhitzen, und, falls kein besonderer Grund dagegen vorliegt, ist es ratsam, mit Salpetersäure anzusäuern, da der Niederschlag sich dann leichter absetzt und fester wird und sich mit besserem Erfolge waschen läßt. Wenn die Flüssigkeit vollständig neutral ist, so bleibt der Niederschlag lange Zeit in ihr schweben, macht sie milchig und läuft mit ihr durch das Filter. Es ist daher zweckmäßig, den Niederschlag zu Anfang mit Wasser zu waschen, welches mit Salpetersäure angesäuert ist; ohne diese Vorsichtsmaßregel ereignet es sich manchmal, daß, wenn die Salzlösung durch wiederholtes Waschen entfernt worden ist, das letzte Quantum an reinem Wasser milchig wird und trüb durchläuft. Viele unlösliche Körper besitzen ähnliche Eigenschaften."

Aus den angeführten Worten geht klar hervor, daß die folgenden Tatsachen bereits beobachtet worden sind: 1. die dem Chlorsilber eigene Fähigkeit, sich im reinen Wasser zu verteilen und dasselbe zu trüben; 2. die Fähigkeit der Salpetersäure, in geringen Mengen die Teilchen des demulgierten Chlorsilbers zusammenzuballen, wodurch sie genügend groß werden, um nicht durch die Poren des Papiers hindurchzugehen; 3. daß salzartige Substanzen dieselbe Fähigkeit besitzen; 4. daß die beim Chlorsilber auftretenden Phänome sich auch bei vielen unlöslichen Körpern zeigen.

Meine Studien über die Schwefelemulsionen [6]) und über die Demulsionen des Schwefels und des Quecksilberjodids, die ich mit der Absicht unternahm, die Wirkung der Schwingungen von löslichen und gelösten Substanzen aufzuklären, haben mich dazu geführt, die Chlorsilberdemulsion und ihr Verhalten in Gegenwart verschiedener löslicher Körper besonders zu untersuchen; da ich hierbei einiges Neues entdeckte, so habe ich dies in der vorliegenden Arbeit aufgezeichnet, welche den übrigen von mir über ähnliche Themen verfaßten angereiht werden kann.

Bereitung der Chlorsilberdemulsion.

Nachdem ich versucht hatte, welche unter den möglichen Methoden zur Herstellung vorzuziehen war, um eine gegen Fällungsmittel möglichst empfindliche Demulsion zu erzielen, fand ich, daß das geeignetste Verfahren darin besteht, destilliertem Wasser, welches etwas Kochsalz oder Salmiak enthält, tropfenweise eine neutrale und äußerst verdünnte Lösung von Silbernitrat zuzusetzen. Wie die Tropfen von Silbernitrat in die Salzlösung fallen, bildet sich eine Trübung, welche durch rasches Rühren mit einem Glasstabe mit der ganzen Flüssigkeit vermischt werden muß, während der Zusatz von Silbersalz fortgesetzt wird, bis beinahe alles Chlor in Silberchlorür umgewandelt ist, wobei darauf zu achten ist, daß ein Überschuß von Nitrat vermieden und eher etwas Alkalichlorid übriggelassen wird [7]).

Die in dieser Weise bereitete Demulsion von Chlorsilber ist milchig, sehr weiß und eine gewiße Zeit haltbar, ohne sich abzusetzen; nach einigen Stunden jedoch beginnt die demulgierte Substanz, sich in Flocken niederzuschlagen, die sich schwer von neuem demulgieren lassen; längere

Zeit gerührt oder geschlagen, verändert sie sich weder, noch klärt sie sich, weil das Chlorsilber im Menstruum zerteilt bleibt, ohne zu gerinnen.

Experimente an der Chlorsilberdemulsion mit verschiedenen Reagenzien.

Auf den ersten Blick würde es den Anschein haben, daß Salpetersäure das demulgierte Chlorsilber kräftig koagulieren sollte, da wir gesehen haben, daß sie schon in kleinen Mengen genügt, um die Teilchen so weit zusammenzuballen, daß sie größer werden als die Poren des Filtrierpapiers. Aber die Tatsachen stimmen mit dieser Schlußfolgerung nicht überein: gießt man einige Tropfen Salpetersäure in die Demulsion, so wird sie weniger milchig, ohne jedoch so rasch zu größeren Flocken zu gerinnen, wie ich dies unter anderen Umständen beobachtet habe. Es scheint demnach, als ob die Wirkung der Salpetersäure darauf beschränkt wäre, einige wenige Teilchen zu assoziieren, ohne jedoch zur Ansammlung einer größeren, zur Bildung eines groben Niederschlags oder ziemlich großer Flocken genügenden, Anzahl fortzuschreiten. Kräftiger als die Wirkung von Salpetersäure ist diejenige einer Lösung von Kaliumsulfat. Wenn ein Volumen dieser Flüssigkeit einem Volumen von Demulsion zugesetzt wird, wobei darauf zu achten ist, daß dieselben ohne heftiges oder lange fortgesetztes Rühren gemischt werden, so scheint die Demulsion anfangs nicht zerstört zu werden; rührt man jedoch schnell und energisch, so sieht man, wie das ganze Chlorsilber zu großen Flocken gerinnt, welche sehr dicht sind, denn sie setzen sich sofort zu Boden und lassen die Flüssigkeit vollkommen klar.

Mit geringen Unterschieden in ihrer Wirkung verhalten sich die folgenden Salze, wie Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Bariumchlorid, Bariumnitrat, Bleiazetat, Kaliumchlorat, Zinkchlorid und einige andere Salze. Die Unterschiede, die man beobachten kann, bestehen darin, daß einige von den salzigen Substanzen die Fällung des Chlorsilbers etwas schneller, unter Bildung größerer oder kleinerer Aggregate, bewirken, während andere langsamer fällen.

Silbernitrat und Quecksilberchlorid und deren Einwirkung auf die Chlorsilberdemulsion verdienen besondere Erwähnung, und zwar aus zwei Gründen: ihr Fällungsvermögen und die Art, in welcher sie die Wirkung des Lichtes auf das Chlorsilber modifizieren.

Setzt man einer frisch bereiteten und neutralen Chlorsilberdemulsion etwas Silbernitratlösung zu, so fällt das Chlorsilber, welches bis dahin in der Flüssigkeit verteilt blieb, sofort als ein voluminöses, schweres Gerinnsel[8]), das schnell zu Boden sinkt, wie von starkem Druck getrieben; die Flüssigkeit klärt sich sofort und ist nach kurzer Zeit vollständig rein, während das gesamte Chlorid am Boden gesammelt bleibt, wie das, aus seiner Emulsion gefällte, Koagulum von weichem Schwefel.

Sublimat andererseits scheint die Chlorsilberdemulsion kaum zu zerstören: dieser Körper bleibt lange in dem gemischten Menstruum schweben und scheidet sich nur nach und nach als leichte Flocken ab.

Beim Silbernitrat zeigt sich eine weitere Eigentümlichkeit: das damit gefällte Chlorsilber schwärzt sich im zerstreuten Licht mehr, als dies bei den anderen saueren oder Salzlösungen der Fall ist. Als nämlich Lösungen von Kaliumsulfat, Bariumnitrat, Salmiak, verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat, welche alle etwas mittels der Lösung gefälltes Chlorsilber enthielten, am selben Orte in Bechergläsern aus demselben farblosen Glas dem Lichte ausgesetzt wurden, zeigten sich die folgenden Veränderungen nach Ablauf von zwei Stunden: das Chlorsilber in den ersten drei hatte eine schwärzlichaschgraue Farbe mit einem Stich ins Blauschwarze angenommen; das im vierten war braun bis rötlichbraun, während das Chlorsilber im fünften ausgesprochen schwarz erschien. Ähnliche Erscheinungen wurden an einem anderen Muster von Chlorsilber beobachtet, welches mit Bleiazetatlösung getränkt war. Direktes Sonnenlicht ändert nichts an der oben beschriebenen Mannigfaltigkeit der Farbe, sondern macht dieselbe noch auffälliger.

Das Quecksilberchlorid hingegen übt die entgegengesetzte Wirkung aus als das Silbernitrat, indem es das Chlorsilber vor Veränderung durch die Sonnenstrahlen schützt, und es übt diese Wirkung so energisch aus, daß es überhaupt nie

eine Zersetzung eintreten läßt, selbst wenn das Gemisch dem direkten Sonnenlicht so lange angesetzt wird, daß das gesamte Lösungsmittel verdunstet und der nicht flüchtige Anteil vollkommen trocken am Boden des Gefäßes zurückbleibt. Quecksilberchlorid ist nicht der einzige Körper, welcher die Fähigkeit besitzt, die Zersetzung des Chlorsilbers durch das Licht hintanzuhalten; Berzelius und Thenard geben an, daß Schwefelsäure, Eisenchlorid und Kupferchlorid selbst die geringste Schwärzung verhindern[9]).

Auch Jodsilber wird durch Waschen mit einer Sublimatlösung vor der Zersetzung geschützt, welche es in Gegenwart von Licht erleidet; allerdings nicht in solchem Maße, daß es wie Chlorsilber ganz unverändert bleibt, da es manchmal seine gelbliche Farbe verliert und gebleicht wird, jedoch in genügendem Grade, um zu verhindern, daß die unmittelbar vom Lichte getroffenen Anteile schwarz oder selbst nur braun werden.

Betrachtungen über die oben mitgeteilten Beobachtungen.

Ich beabsichtige nicht, den Dingen, welche ich über die Demulsion des Chlorsilbers und seine Fällung aus saueren und Salzlösungen mitgeteilt habe, viel Wichtigkeit beizumessen; die Einfachheit der ausgeführten Versuche würde dies nicht gestatten, und die dabei erhaltenen Resultate haben keinen Anspruch auf außerordentliche Neuheit. Nichtsdestoweniger bestimmen mich der Zusammenhang zwischen ihnen und anderen von mir angestellten Versuchen und Beobachtungen sowie der Beweis für die Existenz und Wirkung von molekularen Schwingungen in gelösten Substanzen, welchen sie liefern, dazu, sie ausführlicher zu besprechen, wobei ich sie von einem Standpunkt erörtern will, der von dem verschieden ist, von welchem andere sie betrachtet haben.

An erster Stelle muß ich bei der Fällung des demulgierten Chlorsilbers verweilen. Dieser Körper besitzt die Eigenschaft, dauernd in äußerst kleine Teilchen verteilt zu bleiben, wodurch er in den Zustand der Diffusion im Wasser gebracht wird. Diese Teilchen zeigen dann kaum irgendwelche Adhäsion untereinander und bedürfen eines äußeren Impulses, welcher ihre kleinen Massen zusammenbringt und sie mit genügender Kraft gegeneinander treibt, so daß die

dermaßen herbeigeführte innige Berührung ihre Assoziation und folglich die Bildung größerer Massen bewirkt.

In unserem Falle stammt der äußere Impuls unmittelbar von den Substanzen, welche in jenen Lösungen enthalten sind, die die Fähigkeit besitzen, die Demulsion zu zerstören; diese können nicht dadurch wirken, daß sie Veränderungen in der Natur des Menstruums hervorrufen, weil das — nicht wirklich gelöste — Chlorsilber von solchen geringen Unterschieden in der Dichte, wie sie ein kleiner Zusatz von Salz erzeugt, nicht beeinflußt werden sollte; die Zunahme an Dichte sollte im Gegenteil dazu beitragen, den demulgierten Körper länger schwebend zu erhalten.

Da also die Fällung des Chlorsilbers nicht durch irgendwelche kleine Änderung in der Dichte der Flüssigkeit bewirkt werden kann, so wird es notwendig, zu erforschen, was die Ursache derselben ist. Wenn wir in Betracht ziehen, daß nicht alle Substanzen die gleiche fällende Wirkung besitzen, und daß schnelles und fortgesetztes Rühren die Bildung und das Absetzen des Koagulums begünstigen; wenn wir ferner bedenken, daß Fällungsmittel große und andere geringe Energie besitzen, und zwar unabhängig von ihrer Natur und ihren Eigenschaften und in keinem Verhältnisse zu ihrer größeren oder geringeren Löslichkeit oder ihrer Affinität; wenn wir endlich erwägen, daß das Rühren keine andere Wirkung haben kann als die, eine lebhafte Bewegung der in der Flüssigkeit gelösten Moleküle hervorzurufen, so werden wir leicht zu dem folgenden Schlusse gelangen: daß die Fällung des demulgierten Chlorsilbers durch die Kraft der inneren Bewegung der Salze und Säuren, welche der Demulsion zugesetzt werden, bewirkt wird. In der Tat, wenn wir zugeben, daß eine äußere Kraft notwendig ist, um die Teilchen des Chlorsilbers zu Flocken zusammenzuballen, und daß die Fällung nicht durch die veränderte Dichte des Mittels bewirkt wird; wenn wir einsehen, daß weder die verschiedene Löslichkeit noch der salzartige oder sauere Charakter irgendeinen Einfluß haben können; und wenn wir schließlich bemerken, daß Rühren die Reaktion mächtig unterstützt, dann bleibt kein anderer Weg, die Erscheinung rationell zu erklären, als die augenscheinliche Existenz von molekularen Bewegungen und Schwingungen.

Ich halte es für unnötig, Beweise dafür zu sammeln,

daß Substanzen, die sich in einem Mittel lösen, sich durch Diffusion und Ausbreitung durch die ganze Masse desselben bewegen, weil die von Bizio[10]) untersuchten Erscheinungen am Kalkwasser und mehrere andere, die Liebig in seiner Einführung in die organische Chemie berichtet, mir mehr als hinreichend erscheinen, und weil sie sehr klar sprechen und die Billigung der Gelehrten gefunden haben. Wenn man diese Eigenschaft der löslichen festen Körper, sich bei der Berührung mit einer Flüssigkeit in Bewegung zu setzen, nicht anerkennen würde, so wäre es unmöglich, zu erklären, wie die feste Substanz an einem ganz ruhigen Orte allmählich zerfällt, sich in Moleküle auflöst und die Flüssigkeit durchdringt, wobei es mit derselben in einen eigentümlichen Verband tritt, ohne dabei irgendwelche von seinen chemischen Eigenschaften zu verlieren.

Wenn es sich nicht leugnen läßt, daß die Moleküle eines Körpers durch das Rühren oder Schütteln der Lösung in Bewegung gesetzt werden, so scheint es mir widersinnig, wenn man sich weigert, zuzugeben, daß diese Bewegung einen gewissen Einfluß ausübt auf die Moleküle und auf die heterogenen Teilchen, auf welche sie stoßen, und denen sie dabei einen Impuls erteilen. Sie werden miteinander in Zusammenstoß geraten, und die Folgen werden je nach ihrer Natur, Anordnung und Tendenz verschieden sein; sie werden sich zersetzen und kristallisieren, wie Frémy dies bei den Hydraten der Metalloxyde beobachtet hat, wenn sie in alkalischen oder Salzlösungen gekocht werden; oder aber sie werden sich zusammenballen, wie dies beim weichen Schwefel, bei der Seife, beim löslichen Kasein und endlich bei der Mischung von Chlorsilberdemulsion und Salzlösungen der Fall ist. Dies erklärt auch die sonderbaren Unterschiede in der fällenden Wirkung verschiedener Lösungen, weil jeder gelöste Körper seine eigentümliche Bewegung haben wird und weil jede emulgierte oder demulgierte Substanz von den Stößen in der ihrer besonderen Natur entsprechenden Weise beeinflußt werden wird. Silbernitrat, welches die Chlorsilberdemulsion so energisch fällt, wird bei seiner Bewegung solche Schwingungen erzeugen, welche die im Zustande der Demulsion befindlichen Teilchen stark affizieren, so daß diese sich versammeln und zu großen und massiven Flocken zusammenballen werden. Sublimat, welches die Demulsion sehr langsam

zerstört, wird Schwingungen hervorrufen, welche keine große Anzahl von Teilchen veranlassen werden, in Verbindung zu treten, so daß keine Flocken von wahrnehmbarer Größe gebildet werden.

Was die Eigenschaft des Sublimats betrifft, die Schwärzung des Chlorsilbers zu verhindern, so will ich hinzusetzen, daß diese von Gay-Lussac entdeckt wurde, welcher beobachtete, daß eine sowohl Silber als Quecksilber enthaltende Flüssigkeit bei der Fällung mit Kochsalz einen Niederschlag gab, welcher vom Lichte nicht verändert wurde. Es ist wahrscheinlich, daß in diesem Falle das Sublimat ähnlich wirkt wie die Perchloride von Eisen und Kupfer, nämlich durch Reduktion des schwarzen Silbersubchlorids zu weißem Chlorsilber. Ich habe in der Tat beobachtet, daß Silberoxyd, welches im Sonnenlichte Sauerstoff abgibt und bei dieser Umwandlung in Suboxyd merklich geschwärzt wird, unter Sublimatlösung dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, Sauerstoff abgibt und allmählich weiß wird.

In diesem Zusammenhange ist noch zu bemerken, daß das Silberoxydhydrat, mit Sublimatlösung gemischt, das Quecksilber nicht verdrängt, sondern in der Kälte und im zerstreuten Lichte scheinbar, ohne zu reagieren, mit ihr in Berührung bleibt; ferner, daß Sublimat die Schwärzung des Chlorsilbers nicht nur in Lösung verhindert, sondern auch dann, wenn die trockenen Substanzen innig vermischt sind.

Anmerkungen.

Francesco Selmi wurde am 7. April 1817 in Vignola bei Modena geboren und starb daselbst am 13. August 1881. Er wurde von seinem Onkel, der Erzpriester zu Vignola war, später an der Jesuitenschule zu Modena erzogen, studierte dann Pharmazie und wurde im Alter von etwa zwanzig Jahren Lizentiat. Nach dreijähriger Tätigkeit in diesem Fache wurde er vom Herzog Franz IV. zum Assistenten von Carlo Merosi, Professor der Chemie am Liceo di Reggio Emilia, ernannt. Merosi starb etwa ein Jahr später, und Selmi erhielt die Professor, die er bis 1848 bekleidete. Die politischen Ereignisse dieses Jahres, an denen er regen Anteil nahm, zwangen ihn, nach Piemont zu fliehen, wo er mit einer kurzen Unterbrechung bis 1867 verblieb.

Kurz nach seiner Ankunft in Piemont trat er in das Laboratorium Ascanio Sobreros ein; am 7. November 1848 wurde er zum Professor der Physik, Chemie und Mechanik am Collegio Nazionale di Torino ernannt. Auch in Turin beteiligte er sich lebhaft an der Freiheitsbewegung; nach dem Siege derselben im Jahre 1859 kehrte er nach Modena zurück, wurde zum Deputierten in der Nationalversammlung, Rektor der Universität und Generalsekretär für öffentliche Erziehung gewählt. Kurz nach der Gründung des Königreichs Italien wurde Selmi nach Turin zurückberufen und bekleidete verschiedene öffentliche Ämter.

Im Jahre 1867 wurde er als ordentlicher Professor der pharmazeutischen und toxikologischen Chemie an die Universität Bologna berufen.

Selmi war auf zahlreichen Gebieten der Chemie tätig; seine wichtigsten Arbeiten behandeln die Pseudolösungen, den Schwefel, isomorphe Mischkristalle, übersättigte Lösungen, organische Quecksilberverbindungen, die Vierwertigkeit des Bleis, Fermente, Milch usw. Er entdeckte (1870—71) die Ptomaine. Das Studium der Chemie in Italien förderte er durch Übersetzungen verschiedener Lehrbücher, sowie durch Begründung der Enciclopedia Chimica.

Die obigen Daten sind der ausführlichen Biographie und Bibliographie von Icilio Guareschi „Francesco Selmi e la sua opera scientifica“ (Mem. d. R. Accademia delle Scienze di Torino [2] 62, 121—272 [1911]) entnommen. In dieser Arbeit wurde zum ersten Male auf Selmis Arbeiten über die Pseudolösungen hingewiesen; der betreffende Teil derselben wurde von Wo. Ostwald übersetzt und gleichzeitig veröffentlicht (Koll.-Zeitschr. 7, 113 [1911]). Bis dahin scheinen sie keine Beachtung gefunden zu haben, mit Aus-

nahme der im Verein mit A. Sobrero veröffentlichten Untersuchung über die Wackenrodersche Lösung, welche von Th. Svedberg in „Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe" (Dresden und Leipzig 1909, S. 240) angeführt wurde.

Ascanio Sobrero wurde am 12. Oktober 1812 in Casale geboren. Er promovierte im Jahre 1832 zum Doktor der Medizin und Chirurgie und studierte hierauf in Turin, Paris und Gießen Chemie. Er wurde 1849 zum Professor der technischen Chemie, 1860 zum Professor der reinen Chemie am technischen Institute und später an der Ingenieurschule ernannt; 1860—1862 trug er auch den königlichen Prinzen Chemie vor. Er bekleidete zahlreiche Ehrenämter, war 1851 und 1862 Kommissär bei den Weltausstellungen in London, Mitglied und später ständiger Sekretär der königlichen Akademie der Wissenschaften zu Turin, Mitglied und (1873) Präsident der landwirtschaftlichen Akademie und Mitglied des physikalisch-mathematischen Kollegiums der Universität. Er wurde 1882 in den Ruhestand versetzt und starb in Turin am 26. Mai 1888.

Die im Verein mit F. Selmi ausgeführte Untersuchung der Wackenroderschen Lösung ist seine einzige Arbeit auf kolloidchemischem Gebiete; am besten bekannt ist er als Entdecker des Nitroglyzerins und des Nitromannits (1847).

---

[1]) Emulsionen. Der Ausdruck wird von französischen Autoren (z. B. J. Perrin) noch häufig für Dispersionen im allgemeinen, ohne Rücksicht auf die Formart der dispersen Phase benützt. Im Deutschen und Englischen wird er seit der systematischen Entwicklung der Kolloidchemie ziemlich ausschließlich auf Systeme flüssig-flüssig angewendet (vergl. Wo. Ostwald, „Grundriß" 3. Aufl. S. 49 (Dresden und Leipzig 1912); R. Zsigmondy, „Kolloidchemie" 3. Aufl. S. 31 (Leipzig 1920); H. Freundlich „Kapillarchemie", 2. Aufl. S. 469, 880 (Leipzig 1922); E. F. Burton, Physical Properties of Colloidal Solutions" 2. Ed. S. 10 (London 1921). Der Herausgeber hat im II. British Ass. Report on Colloid Chemistry im Artikel „Emulsions" (S. 24 London 1919) als Definition vorgeschlagen: „ein System von zwei Phasen, welche beide in Masse und bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind".

[2]) Selmi dürfte sich auf die folgende Stelle im Kapitel über Lösungen beziehen: „Verschiedene Körper haben die Eigenschaft, vom Wasser in einer Art Suspension, welche einer Auflösung gleicht, erhalten zu werden, wie z. B. die Bestandteile der Milch und der Pflanzenemulsionen. Einige im Wasser unauflösliche Materien vermischen sich auf diese Art mit reinem Wasser, aber nicht mit Salzlösungen. Es ist mit gewissen unaufgelösten oder gefällten Körpern der Fall, daß sie sich beim Filtrieren, wenn die salzhaltige Flüssig-

keit durchgegangen ist und man reines Wasser aufgegossen hat, mit diesen vermischen und durch das Filtrum gehen. Sie bilden dann eine Art von Auflösung, welche bei stark durchfallendem Lichte durchsichtig, in der Reflexion opalisierend ist, und in dieser auflösungähnlichen Suspension bleiben sie. Durch Zusatz einer Salmiakauflösung werden sie wieder gefällt" (Lehrbuch 4. Aufl. Bd. 1, S. 419; Dresden und Leipzig 1835).

³) vgl. Anm. 13 S. 31.

⁴) Besondere Beziehungen zwischen den Emulsionsteilchen und der sie unmittelbar umgebenden Flüssigkeit, bezw. besondere Zusammensetzung der letzteren bilden noch heute einen wesentlichen Bestandteil aller Emulsionstheorien. Historisch ist es von Interesse, daran zu erinnern, daß auch M. Faraday in der berühmten Arbeit: "On the experimental relations of gold (and other metals) to light" (Phil. Trans. 1857 S. 145 ff.) die Ansicht ausspricht, daß „die in den rubinroten Flüssigkeiten (d. i. Goldsolen sich absetzenden Teilchen häufig Verbände (associates) von Wasser und Gold sind".

⁵) Dieser Ausdruck, unter dem Selmi anscheinend eine trübe Suspension versteht, ist von keinem anderen Autor gebraucht worden.

⁶) Diese früheren, dem Herausgeber nicht zugänglichen, Arbeiten sind, nach der Bibliographie von I. Guareschi (Mem. de R. Accad. d. Scienze di Torino [2], 62. 121—272 [1911] die folgenden: Sopra il solfo precipitato (Ann. d. Majocchi 15, 88 [1844]; Proposta del Solfo emulsionato come remedio terapeutico (l. c. 212 [1844]); Fatti per servire all storia del solfo e delle emulsioni inorganiche l. c. 235 (1844).

⁷) Es ist bekanntlich auch möglich, Silberhaloidsole mit überschüssigem Silberion herzustellen, die aber, im Gegensatze zu den überschüssiges Halogenion enthaltenden, positiv geladen sind. Über die Bedingungen der Bildung und Stabilität von Silberhaloidsolen vgl. d. Arbeiten von H. Lottermoser, Journ. f. prakt. Chem. [2] 72, 39 (1905); Zeitschr. f. physik. Chem. 70, 242 (1909); die neuesten Resultate (mit W. Seifer und W. Forstmann), Zsigmondy Festschr. 230 (Dresden und Leipzig 1925).

⁸) Diese besonders schnelle und vollständige Fällung ist natürlich auf die Neutralisierung des stabilisierenden Chlorions durch Silberion zurückzuführen.

⁹) Berzelius, Lehrbuch 4. Aufl. Bd. 4 (Leipzig und Dresden 1836).

¹⁰) Bizio, Bartolommeo, geb. 30. Okt. 1791 zu Costozza, gest. 27. Sept. 1862 zu Venedig, Professor der angewandten Chemie an der K. Schule zu Venedig, Mitglied des Instituts daselbst und der Societa Italiana. Seine in den Akten des Ven. Inst. veröffentlichten Arbeiten sind dem Herausgeber unzugänglich; eine derselben (1842) handelt von der Verdünnungswärme.

Studien über die Pseudolösungen des Berlinerblaus und den zerstörenden Einfluß von Salzlösungen auf dieselben.

Von **Francesco Selmi.**

(Nuovi Ann. d. Scienze Naturali di Bologna, Serie II, T. VIII 401 [1847].)

Nachdem ich schon einige Zeit meine Aufmerksamkeit der Erforschung jener eigentümlichen Verbindungen einer Flüssigkeit oder eines Menstruums mit harten oder weichen Substanzen, die in denselben in Form kleinster Teilchen schweben, gewidmet hatte: Verbindungen, die je nach der Art, in welcher die feinst verteilte Substanz der Flüssigkeit einverleibt ist, *Emulsionen* oder *Demulsionen* genannt werden, habe ich keine Gelegenheit versäumt, diese Arbeiten von Zeit zu Zeit wieder aufzunehmen und fortzusetzen, um das Material von allen Seiten zu prüfen und festzustellen, was die bemerkenswertesten Erscheinungen seien, denen diese sonderbaren Verbindungen zweier Substanzen ihren Ursprung verdanken. Nachdem ich mit den Demulsionen des Jodquecksilbers begonnen hatte, ging ich zum Studium der Schwefelemulsionen und -demulsionen über, dann zu dem der sehr vergänglichen Demulsion des Chlorsilbers, und ich verabsäumte auch nicht, einige Versuche über die besondere Art der Verbindung zwischen Kasein und Molke anzustellen, welche nicht wahre Lösung genannt werden kann, sondern eher Quellung oder Ausbreitung ist. An dieser Stelle will ich über Versuche berichten, die mit den Pseudolösungen oder, wie sie auch genannt werden, falschen Lösungen des Berlinerblaus in Wasser, Alkohol und anderen Mitteln angestellten wurden, will die beobachteten Tatsachen aufzeichnen und zugleich zeigen, wie sehr sie den, in früheren Arbeiten beschriebenen ähnlich sind.

Was eine Pseudolösung ist, und warum das einem Menstruum einverleibte Berlinerblau nicht wirklich gelöst zu nennen ist.

Ich habe in einer anderen Arbeit über Lösung gesprochen und bemerkt, daß sie dann stattfindet, wenn ein Körper — hart, weich oder flüssig — sich mit einer flüssigen Substanz vereinigt, ohne sich, streng gesprochen, mit ihr zu verbinden und in sie in demselben Zustande gleichmäßiger Verteilung bis zum molekularen Feinheitsgrade diffundiert, welchen die Substanz annehmen würde, wenn sie in eine elastische Flüssigkeit verwandelt wäre; Lösung ist demnach die Expansion eines Körpers in der Form von Gas innerhalb einer Flüssigkeit, welche die Stelle der Atmosphäre vertritt (Bizio)[1]. Andererseits habe ich gezeigt, daß in den Emulsionen der im Menstruum zerstreute Körper weniger verteilt oder zerkleinert ist als in den Lösungen, denn er ist darin vorhanden in Form von Kügelchen oder Stückchen von genügender Größe, um in einem starken Mikroskope sichtbar zu sein; sie sind manchmal ganz opak und manchmal durchscheinend, ermangeln aber immer jener vollständigen Durchsichtigkeit, welche den winzigen Teilchen der vergasten Materie eigen sind.

Es gibt jedoch einen besonderen Typus dieser Vereinigung, welcher in der Mitte zwischen Lösung und Emulsion steht, weil der im Menstruum vorhandene Körper durch seine vollkommene Durchsichtigkeit einen dazu verleiten könnte, zu glauben, daß er gelöst ist, während er im Gegenteil darin in Flocken, Bläschen oder in anderen Formen verteilt ist. Tonerde und Kieselsäure[2]) bieten uns bemerkenswerte Beispiele hiervon, da sie, wenn sie hydratisiert und nicht zu alt oder, noch besser, eben freigeworden sind, in der Reaktionsflüssigkeit ausgebreitet bleiben, in welcher sie von den, mit ihnen chemisch verbundenen anderen Körpern getrennt wurden; dabei berauben sie sie weder ihrer Durchsichtigkeit, noch machen sie sie zäh oder schleimig, und sie scheinen wirklich vergast zu sein. Aber nach einiger Zeit, in wenigen Tagen, ziehen sie sich zusammen und scheiden sich ab, unter Bildung eines unlöslichen Niederschlags oder einer Gelatine, eine Wirkung, welche sich bei Zusatz von löslichen Alkalisalzen in gewissen Mengen, oder von anderen

Reagenzien schneller bemerkbar macht. Diese, ohne sich mit den Oxyden zu verbinden und sogar ohne die geringste Neigung, dies zu tun, vertreiben sie aus dem Menstruum, ebenso wie sie es mit emulgierten oder gequollenen Teilchen tun, z. B. mit Schwefel in Emulsion oder mit in Wasser gequollenem Kasein. Die spontane Abscheidung von Tonerde und Kieselsäure aus dem Mittel sowie die durch Salze bewirkte Fällung beweisen ganz klar, daß sie sich darin in einem Zustande befinden, welcher dem des Schwefels oder des Kaseins näher steht als dem Zustande der wahren Lösung. Weiterhin gibt es kein Beispiel von spontanem Absetzen in wahren Lösungen, noch auch von glatter Absonderung auf Zusatz irgendeiner fremden Substanz, die nichts anderes tut, als in der Flüssigkeit Raum einzunehmen und sich darin aufzulösen. Wie kommt es jedoch, daß Tonerde und Kieselsäure, solange sie der Flüssigkeit einverleibt bleiben, sie nicht undurchsichtig oder trüb machen oder ihr nicht einmal einen geringen Grad von Opaleszenz erteilen? Der Grund hiervon liegt in den eigentümlichen Eigenschaften der fein verteilten Tonerde und der gequollenen und gelatinösen Kieselsäure, denn man kann, wenn man sie sofort im Lichte untersucht, beobachten, daß sie nicht den gesamten Lichtstrahl durchlassen, ohne einen Teil davon zu verschlucken oder zu zerlegen, wie es die durchsichtigen Körper tun. So viel ist gewiß, daß die Durchsichtigkeit zunimmt, je kleiner und feiner verteilt sie beide werden, deshalb werden sie, solange sie in der Flüssigkeit zerstreut und im Zustande feinster Verteilung bleiben, dem Lichte freien Durchgang gestatten und keine Trübung oder Verdunkelung bewirken.

Ich kam zu dem Schlusse, daß das, was bei den eben erwähnten Körpern geschieht, auch bei dem in Wasser und anderen Mitteln löslichen Berlinerblau zutreffen sollte; ich hatte nämlich bei der Bereitung der blauen Tinte aus Eisenferrozyanid und Oxal- oder Weinsäure bemerkt, daß geringe Verunreinigungen oft hinreichend waren, um die Bildung derselben zu verhindern, und ich wußte von verschiedenen Autoren, daß das Blau, welches sich in reinem Wasser leicht löst, auf Zusatz von salzigen Substanzen zu der Flüssigkeit sofort koaguliert. Ich nahm an, daß sich das Blau in Form von leichten und durchsichtigen Flocken bildet,

die den blauen Strahl brechen und, indem sie quellen und sich zerteilen, den ihnen vom Menstruum gebotenen Raum einnehmen können, wie dies allgemein beim Schwefel oder Jodquecksilber geschieht, wenn sie Emulsionen bilden; daß sie, als selbst durchsichtig, das Wasser seiner Durchsichtigkeit nicht berauben würden; daß sie, selbst blau, dem Wasser diese Farbe erteilen würden; daß sie nicht von selbst ausfallen und bei ihrer geringen Größe nicht sichtbar sein würden, weil sie keine molekulare Änderung erleiden, solange sie im Wasser verteilt bleiben; und daß sie auf Zusatz irgendwelcher Substanz schrumpfen und sich vom Mittel trennen sollten.

Da nun die Verbindungen des Berlinerblaus mit Wasser und andere analoge Mischungen weder zur Kategorie der wahren Lösungen, noch zu jener der Emulsionen oder Demulsionen, noch zu den Schleimen oder Gallerten gehören, habe ich es für zweckmäßig gehalten, sie mit einem besonderen Namen, nämlich dem der *Pseudolösungen* zu bezeichnen, um anzudeuten, daß sie nicht wahre Lösungen sind, obzwar sie denselben im Aussehen ähneln; aus diesem Grunde werden sie leicht mit den letzteren verwechselt, wenn man sie nicht mit großer Genauigkeit beobachtet und studiert, und wenn man den hauptsächlichen Zügen, in denen sich die wahren Lösungen von den falschen unterscheiden, nicht gebührende Aufmerksamkeit schenkt.

Pseudolösung oder falsche Lösung ist also jene besondere Art der Verbindung zwischen einem harten oder weichen Körper und irgendeiner Flüssigkeit, in welcher der erstere sich in Form kleinster Flocken ausbreitet, ohne die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit zu beeinträchtigen, von der er leicht durch fremde lösliche Substanzen getrennt werden kann, welche der Flüssigkeit nachträglich zugesetzt werden.

Blau, hergestellt aus einem Ferrisalze und gelbem Blutlaugensalze im Überschuß.

Es ist den Chemikern allgemein bekannt, daß wenn man einer Lösung von Blutlaugensalz tropfenweise eine Lösung eines Salzes des Eisenperoxyds zusetzt und darauf achtet, daß das erstere nicht vollständig aufgebraucht wird, sich ein blauer Niederschlag bildet [3]), welcher, nach Entfernung der Mutterlauge, sich in Wasser löst und nicht ausfällt;

vorausgesetzt, daß man kein Salz zusetzt, welches die Reinheit des Lösungsmittels beeinträchtigt und es ungeeignet macht, mit dem Berlinerblau vereinigt zu bleiben.

Ich habe derartige Präparate bereitet und sorgfältig beobachtet, wie sie sich während des Waschens benahmen und bei welchem Punkte sie begannen zu quellen und in Pseudolösung zu gehen.

Solange das Filtrat gelblichgrün durchläuft, so zeigt der blaue Niederschlag kein Anzeichen einer Veränderung oder einer Tendenz, sich zu verflüssigen; sowie jedoch das Wasser anfängt, beinahe farblos zu werden, macht sich eine plötzliche Verzögerung der Filtration bemerkbar, sowie ein augenfälliges Bestreben des Blaus, sich mit der Flüssigkeit zu vermischen und mit ihr durch die Poren des Filters zu laufen. Bald darauf erscheinen die ersten Anzeichen der Lösung, und nach einiger Zeit wird diese so vollkommen, daß der letzte Anteil von destilliertem Wasser, welcher aufgegossen wurde, beinahe die gesamte bis dahin ungelöst auf dem Papiere gebliebene Substanz mitnimmt, wobei das letztere kaum ganz schwach blau gefärbt bleibt. Die derart hergestellte Pseudolösung schien durchsichtig, von einer schönen, aber tiefen blauen Farbe; es war daher notwendig, sie mit Wasser so weit zu verdünnen, daß die von verschiedenen Reagenzien hervorgerufenen Wirkungen deutlich beobachtet werden konnten.

Ich habe beobachtet, daß das Blau sich im Waschwasser nicht erst auflöste, als dieses ganz rein war, sondern während es noch anscheinend Spuren von Zyanid[4]) in Lösung hielt; die Gegenwart von fremden Salzen ist daher nicht hinreichend, um die Bildung von Pseudolösungen zu verhindern, vorausgesetzt, daß nicht mehr als eine geringe Menge vorhanden ist.

Die Pseudolösung ist vollständig mischbar mit Alkohol, bewahrt hierbei ihre ursprüngliche Durchsichtigkeit und setzt nicht die geringste Spur der gelösten Substanz ab.

Zusatz von Äther schlägt das Blau nieder, welches jedoch nicht gefällt bleibt, da es sich in der ätherischen Schicht, die sich von der wässerigen Flüssigkeit abscheidet, zum Teile wieder auflöst.

Die Pseudolösung wurde mit verschiedenen löslichen Salzen geprüft, und die Wirkung war je nach der Natur

der Salze verschieden, wobei in gewissen Fällen der Einfluß der Base merkbar war und in anderen der der Säure.

(Der Verfasser beschreibt in der Folge sehr ausführlich die Wirkung einer Anzahl von Salzen auf die Pseudolösung, ohne jedoch Angaben über die Konzentrationen zu machen. Die Resultate seien deshalb hier nur kurz zusammengefaßt. Es wurden die folgenden Salze untersucht:

Ammonium Chlorid, Nitrat, Nitrit, Sulfat, Phosphat, Oxalat und Tartrat. Die beiden letztgenannten fällen kaum. Ammoniak entfärbt die Pseudolösung.

Kalium Sulfat, Chlorat, Arsenit und Binoxalat.

Natrium Sulfat, Azetat, dreibasisches Phosphat, Borat und Bikarbonat. Der von dem letztgenannten Salze gefällte Niederschlag ist braun, wird auf Zusatz von Salzsäure blau und zerteilt sich wieder.

Kalzium Chlorid und Nitrat. Diese wirken energischer als die Alkalisalze [5]).

Magnesium Chlorid und Nitrat. Wirken wie die Kalziumsalze.

Ferro- und Ferrisulfat, Mangan Sulfat und Chlorid.

Zink und Kadmiumsalze verursachen augenblickliche Fällung [6]).

Quecksilberzyanid wirkt langsam [7]).

Die Fällungsversuche werden mit der Pseudolösung in Alkohol von 34° Beaumé [8]) wiederholt und ergeben ähnliche Resultate.)

Das Hauptcharakteristikum, an welchem Emulsionen, Demulsionen, Quellung und ähnliche Weisen, auf welche sich feste Körper einem flüssigen Mittel einverleiben lassen, erkennen lassen, besteht in der ihnen innewohnenden Eigenschaft, sich von dem Medium zu trennen und in den festen Zustand übergeführt zu werden durch die Einwirkung eines fremden Agens, welch letzteres nichts weiter tut, als sich in der Flüssigkeit aufzulösen und keinerlei Bestreben an den Tag legt, mit dem Niederschlage eine chemische Verbindung einzugehen. In der Tat, wenn man die Emulsionen des weichen Schwefels, des Chlorsilbers, des Baryumsulfats und des Jodquecksilbers untersucht, wenn man die durch Flüssigkeitsaufnahme gequollenen Körper, wie Seifen, Eiweißkörper und auch einige Mineralsalze, prüft, so ergibt sich, daß diese zerteilten und suspendierten Körper sich aus dem

Menstruum abscheiden auf Zusatz von eigentümlichen Agenzien, welche keine Verwandtschaft zu ihnen besitzen, sondern einfach in dem Medium mehr oder weniger löslich sind; und auch, daß jede emulgierte oder gequollene Substanz in besonderer Weise von einem gegebenen Körper beinflußt wird, der auf die anderen Emulsionen wenig oder gar nicht einwirkt. So wird zum Beispiel der emulgierte oder demulgierte Schwefel vom Kaliumsulfat[9]) ausgesprochener in großen Flocken und schneller gefällt als von anderen Salzen; Chlorsilber wird rasch vom Nitrat[10]) desselben Metalles gefällt; Seife wird schnell von den Alkalichloriden koaguliert, Kasein durch Lab und Eiweiß durch Kreosot. Wenn man demnach einer Flüssigkeit begegnet, welche eine nicht wirklich gelöste, sondern emulgierte oder gequollene Substanz enthält, aber trotzdem durch das Auge nicht von einer wahren Lösung zu unterscheiden ist, so muß man auf das obenerwähnte Kennzeichen prüfen, nämlich die rasche Ausfällung der mit dem Menstruum assoziierten Substanz auf Zusatz gewisser heterogener Körper und ihre besondere Empfindlichkeit gegen ein gewisses Fällungsmittel, welches kräftiger und vollständiger wirkt.

Da nun die angebliche Lösung des basischen Berlinerblaus den eben erwähnten Kennzeichen entspricht, wie dies aus den Lehrbüchern der Chemie hervorgeht und durch die mitgeteilten Versuche reichlich bestätigt wird, so darf sie nicht länger den Lösungen zugezählt werden, sondern gehört im Gegenteil zu der Familie der Emulsionen und im besonderen zur Klasse der Pseudolösungen.

Betrachten wir aber wohl, auf welche Weise eine Substanz emulgiert wird und welche Art von Zerteilung sie bei der Einverleibung in das Mittel erleidet, so werden wir sofort zu dem Schlusse gelangen, daß in diesen Fällen äußerste molekulare Zerteilung oder eine Zerkleinerung, die bis zur Trennung der Moleküle voneinander fortschreitet, nicht notwendig ist[11]), sondern daß es genügt, wenn die Teilchen sich ausdehnen, ausbreiten, zerteilen oder quellen[12]) unter Bildung von dünnen Häutchen, Flocken oder Bläschen; diese können größer oder kleiner sein und entweder voneinander getrennt oder aber in Berührung ohne wirklichen Verband; wobei jedoch diese Häutchen usw., wie klein sie auch sein mögen, noch immer Anhäufungen

oder Aggregate von vielen Molekülen darstellen und weit entfernt sind von der außerordentlichen Kleinheit des einzelnen und isolierten Moleküls. Die Bildung von Emulsionen wird demnach nicht von dem allen wahren Lösungen gemeinsamen Phänomen begleitet sein, nämlich der Absorption von Wärme oder der Erzeugung von Kälte durch die sich lösende Substanz, ein Phänomen, welches unzweifelhaft durch ihren Übergang aus dem festen Aggregatzustand in den äußerster molekularer Zerteilung verursacht wird; denn die gelösten Moleküle sind ebenso voneinander getrennt wie die Gasmoleküle im Raume, und der Lösungsvorgang bedeutet dieselbe äußerste Lockerung und Trennung der molekularen Verbände, wie sie bei der Verdampfung vor sich gehen (Gay-Lussac und Bizio[18]). Ich habe oben gesagt, daß die Bildung einer Emulsion nicht von Abkühlung begleitet sein kann, weil der emulgierte Körper nicht im eigentlichen Sinne des Wortes verdünnt, sondern nur gedehnt, aufgeblasen oder gequollen ist. Um meine Auffassung verständlicher zu machen, will ich sie durch einen Vergleich erklären: man denke sich eine trockene, zusammengefaltete und um sich selbst gewickelte Blase in Wasser getaucht und einige Zeit darin gelassen, bis sie vom Wasser durchdrungen und gesättigt ist. Die Blase wird allmählig weicher werden und anschwellen und wird, nach dem Auge zu urteilen, ein größeres Volumen angenommen haben; in Wirklichkeit aber wird sie weder mehr noch weniger Raum einnehmen als vorher. Die scheinbare Größe wird eher durch das in den Hohlraum der Blase eingedrungene Wasser verursacht sein, als durch eine Ausdehnung des Gewebes, aus dem sich die Membran zusammensetzt. Was mit der gequollenen Blase in Wasser oder mit einer mit Luft aufgeblasenen geschieht, das geht in ähnlicher Weise bei den emulgierbaren Substanzen vor sich, welche bei Berührung mit dem Menstruum quellen und sich darin ausbreiten, wobei sie entweder die Blasenform behalten oder aber Flocken, ein Netzwerk oder dergl. bilden. Dies ist um so gewisser, als sie in der Mehrzahl der Fälle der Flüssigkeit, mit welcher sie sich verbinden, selbst in geringen Mengen Trübung, Zähigkeit oder ein gallertartiges Aussehen erteilen: diese Eigenschaft beweist die Anwesenheit nicht von freien und getrennten Molekülen, sondern einer Anhäufung von

Teilchen, die mehr oder weniger zähe und dicht ist und daher mehr oder weniger dazu beiträgt, die Durchsichtigkeit und Beweglichkeit des Mediums zu vermindern. Es mag gelegentlich vorkommen, daß die dünnen Häutchen oder Bläschen des gequollenen Stoffes durchsichtig, eher von einander losgelöst als zusammenhängend und ziemlich biegsam sind; dann wird die Flüssigkeit klar und beweglich bleiben, wie dies bei der Pseudolösung des basischen Blaus der Fall ist; und sie wird sich von einer wahren Lösung nur durch die Leichtigkeit, mit welcher sie von fremden Substanzen zerstört wird, unterscheiden und fernerhin dadurch, daß bei der Fällung oder Bildung der Emulsion keine Freisetzung oder kein Verlust von Wärme stattfinden wird. Emulsionen werden daher nicht das Fallen der Temperatur zeigen, welches gewöhnlich bei Lösungen beobachtet wird, noch wird Wärme im Augenblicke der Koagulation des emulgierten Körpers entwickelt werden, im Gegensatze zu dem, was bei der Kristallisation geschieht und bei allen Salzen klar zutage tritt, welche bis zu ihrer natürlichen Sättigungsgrenze gelöst bleiben und dann auf einmal auskristallisieren. Ich habe in der Tat festgestellt, daß beim Gerinnen der Milch kaum die geringste Temperaturerhöhung eintritt, und daß das Thermometer nicht fällt, wenn Kasein von Salzlösungen verflüssigt wird, was alles sehr gut mit der von mir ausgesprochenen Ansicht übereinstimmt, daß die Eiweißstoffe in der Flüssigkeit nicht gelöst, sondern nur gequollen sind.

Wenn das basische Blau sich mit der Flüssigkeit nicht zu einer wahren Lösung vereinigt, sondern eine Emulsion oder, richtiger, eine Pseudolösung bildet, so sollte ein darin eingetauchtes Thermometer in dem Augenblicke, in dem es dem Wasser einverleibt wird, weder steigen noch fallen. Es war von Wichtigkeit, diesen Versuch in genauer Weise auszuführen, was ich folgendermaßen tat:

Versuch, um festzustellen, ob Wärme entwickelt wird, wenn sich basisches Blau mit Wasser verbindet.

Zu diesem Zwecke bereitete ich eine genügende Menge des Blaus, wusch es auf dem Filter, bis das Filtrat anfing, eine bläuliche Farbe anzunehmen, sammelte den Rückstand auf dem Filter und tat ihn in ein Becherglas. Ein zweites

Becherglas enthielt destilliertes Wasser, und ich nahm dann zwei vergleichbare Thermometer und tauchte die Kugeln ein, die eine in das Blau und die andere ins Wasser. Als ich sah, daß die beiden Thermometer denselben Punkt markierten, goß ich das Wasser auf den Niederschlag und mischte durch Rühren mit einem Glasstabe: Das Blau vereinigte sich mit dem Wasser und bildete eine durchsichtige Flüssigkeit von schön blauer Farbe, die durch Filtrierpapier nicht zurückgehalten wurde. Aber es fand kein merkbares Steigen oder Fallen statt, und es ist mithin bewiesen, daß falsche Lösung ohne das gewöhnliche Phänomen, welches von wahrer Lösung unzertrennlich ist, vor sich geht, nämlich ohne Fallen der Temperatur. Das Experiment wurde in Venedig im Laboratorium für theoretische Chemie von dem bekannten Dr. Pisanello, Assistenten am selben, wiederholt, und er bestätigt vollkommen die Resultate, welche ich vorhergesehen und beobachtet hatte. Es steht daher außer Zweifel, daß das Thermometer, nachdem es bei Bildung einer Pseudolösung nicht fällt, auch nicht steigen sollte, wenn die pseudogelöste Substanz gefällt wird. Um mich hiervon zu vergewissern, nahm ich ein größeres Quantum der blauen Pseudolösung, bestimmte ihre Temperatur mit dem Thermometer, fügte etwas Natriumsulfatlösung von derselben Temperatur zu und vermischte die beiden. Ich beobachtete das Thermometer, während die Flüssigkeit trübe wurde und das Blau begann, sich abzusetzen, und bemerkte weder ein Steigen noch ein Fallen des Quecksilbers[14]).

Man darf daher aus diesem experimentellen Ergebnis schliessen, daß das basische Berlinerblau sich im Wasser in Pseudolösung befindet, und darf diesen Schluß wohl auf den Fall, daß Alkohol als Medium benützt wird, ausdehnen, da wir gesehen haben, daß die alkoholische Pseudolösung mit salzigen Substanzen ebenso reagiert wie die wässerige.

Bei diesem Schlusse angelangt, kommen wir auf die Vermutung, daß die sogenannte Lösung des gewöhnlichen Berlinerblaus oder Eisenferrozyanids in Wein- oder Oxalsäure ebenfalls als eine falsche oder scheinbare Lösung angesehen werden muß[15]). Ich habe mir nicht die Mühe genommen, diese Annahme durch besondere Versuche zu bestätigen, welche darum überflüssig erschienen, weil wir genügendes Beweismaterial in der bekannten Tatsache besitzen,

daß geringfügige Ursachen diese Verbindungen des Blaus mit saueren Flüssigkeiten zerstören, und daß sie sich nicht bilden, wenn das Blau nicht unrein ist und Substanzen enthält, welche mit einem Teil der lösenden Säure Salze bilden können. Ich habe lieber versucht, festzustellen, ob das im Zustande feinster Zerteilung hergestellte Blau dazu gebracht werden kann, sich in Wasser genug zu verteilen, um eine Pseudolösung zu bilden.

Versuche, Pseudolösungen des gewöhnlichen Berlinerblaus ohne Benützung von Lösungsmitteln zu erhalten.

Wenn Eisenferrozyanid durch doppelte Umsetzung hergestellt wird, so befindet sich die hierbei gebildete Substanz in einem Zustande äußerster Zerteilung; es sollte sich darum, wenn es pseudolöslich ist, mit der Flüssigkeit vereinigen und so auch in Gegenwart eines gelösten Körpers bleiben. Aber die Gegenwart der reagierenden Salze und der Reaktionsprodukte kann dies gewiß nicht gestatten infolge der ihnen innewohnenden Eigenschaft, die Partikelchen der pseudolöslichen Substanz zu Flocken oder Gerinnsel zu vereinigen und sie dadurch von der Flüssigkeit zu trennen. Wenn das gewöhnliche Berlinerblau von der salzigen Flüssigkeit getrennt und mit Wasser gewaschen wird, so geht es im allgemeinen nicht in das letztere über, wie lange man auch das Waschen fortsetzt; das Blau scheint demnach die Fähigkeit, Pseudolösungen zu bilden, verloren zu haben.

Im Hinblick auf die hohe Durchsichtigkeit des Koagulums, welches es in einem Lösungsmittel bildet, und sein Bestreben, in einer geeigneten Flüssigkeit zu quellen und beim Trocknen zu schrumpfen, schien es mir nichtsdestoweniger möglich, daß es in gewissen Fällen wirklich Pseudolösungen bilden könnte, die, wenn auch nicht dauernd, doch eine gewisse Zeit haltbar sein und die besonderen Kennzeichnen der Pseudolösungen zur Schau tragen sollten. Solche Fälle sollten auftreten, wenn das Blau im Zustande feiner Zerteilung und in Gegenwart von Substanzen, die wenig oder gar keine fällende Wirkung besitzen, sich in Wasser befindet. Es fiel mir die sonderbare Verbindung ein, welche sich bildet, wenn Schwefelsäuremonohydrat auf das Blau gegossen wird: es wird

farblos (vielleicht durch Entwässerung) und es gewinnt die Farbe auf Zusatz von Wasser in genügender Menge plötzlich zurück[16]. Ich beschloß daher, Versuche damit anzustellen, um das Blau dem Menstruum im Zustande feiner Verteilung darzubieten und das entzogene Wasser Molekül für Molekül zu ersetzen; all dies in Gegenwart einer Substanz (Schwefelsäure), welche nur schwach koagulierend wirkt.

Herstellung der obenerwähnten Verbindung und damit angestellte Versuche.

Ich nahm Berlinerblau von hoher Reinheit und verrieb es im Mörser mit Schwefelsäure, bis ein dünner weißer Schlamm gebildet war; die vollständige Ausbleichung der Substanz zeigte das Ende der Reaktion an. Ich stellte dann einige Versuche an, indem ich Tropfen des Schlammes in destilliertes Wasser fallen ließ und schnell mischte; die weiße Substanz nahm bald eine blaue Färbung an, bildete aber keine Pseudolösung. Ich wiederholte den Versuch am selben Tage noch genauer, aber immer ohne Erfolg, so daß ich daran verzweifelte, meine Annahme bestätigen zu können. Am folgenden Tage kehrte ich zu den Versuchen zurück mit der Überzeugung, die ich im Laufe meiner chemischen Arbeiten gewonnen hatte, daß kein Grund zur Niedergeschlagenheit vorlag, weil das Experiment einmal mißlungen war, und daß es sich empfahl, es zu wiederholen, um schließlich doch zum Erfolg zu gelangen; nichtsdestoweniger erhielt ich die Pseudolösung nicht, obzwar ich bemerkte, daß die weiße Substanz eine längere Zeit als am vorhergehenden Tage brauchte, um blau zu werden, und daß außerdem die flockige blaue Masse feiner zerteilt schien und eher geneigt, sich der Flüssigkeit einzuverleiben.

Nach Ablauf von zwei weiteren Tagen versuchte ich wieder und bemerkte zu meiner Überraschung, daß sich die weiße Substanz nicht mehr bei der ersten Berührung mit Wasser blau färbte, wie sie dies vorher getan hatte, sondern mehrere Sekunden weiß blieb und in der Flüssigkeit gelöst werden konnte, ehe sie blau wurde. Beim Vorgang der Lösung wurde das Wasser weißlich, als die Teilchen durch Rühren mit einem Glasstabe darin verteilt wurden; dann nahm es auf einmal die blaue Farbe an, klärte sich gleichzeitig und wurde durchsichtig wie eine wahre Lösung. Bei

aufmerksamer Beobachtung konnte ich nicht die geringste Spur von Teilchen wahrnehmen, so gleichförmig und gleichmäßig gefärbt erschien die Flüssigkeit.

Auf ein Papierfilter gegossen, lief sie zuerst tief gefärbt durch; nach einiger Zeit wurde die Farbe schwächer, und schließlich wurde das Filtrat ganz farblos. Sowohl das Filtrat als die ursprünglich gefärbte Flüssigkeit begannen nach fünfzehn Minuten oder manchmal früher, ihre Gleichmäßigkeit zu verlieren und große, durchsichtige Flocken abzusetzen, die sich am Boden ansammelten, auf welchem sie locker ruhten.

Ich prüfte die Flüssigkeit vor der Koagulation mit Ätzammoniak, Ammoniumphosphat und -sulfat, mit Zink- und Kadmiumsalzen und anderen salzartigen Substanzen, und bemerkte Wirkungen ähnlich denen, welche ich bei der Pseudolösung des basischen Blaus beobachtet hatte; so sah ich z. B., daß sie sich mit Alkalien sofort violett und dann rasch gelb färbte, daß sie auch mit Ammoniumsalzen violett wurde, daß sie von Zink- und Kadmiumsalzen rasch gefällt wurde, und daß sie mit anderen Salzen einen voluminösen Niederschlag gab.

Um klare und entscheidende Resultate zu erhalten, ist es sehr ratsam, frisch bereitete Flüssigkeiten zu verwenden, denn wenn dieselben aufbewahrt werden, bis sie daran sind, spontan auszuflocken, so zeigen sie sich der fällenden Wirkung salziger Körner gegenüber weniger empfindlich.

Da nun das gewöhnliche Berlinerblau Pseudolösungen in Wasser bilden kann, wenn es im Zustande feinster Verteilung damit zusammengebracht wird, und eine gewisse Zeit in diesem Zustande verbleiben kann, so bin ich der Meinung, daß die Pseudolösung sich eine längere oder sogar unbegrenzte Zeit halten könnte, vorausgesetzt, daß man die Schwefelsäure, die in erster Reihe dazu diente, die Teilchen möglichst klein und daher leichter im Wasser verteilbar zu machen, sofort entfernen könnte, ohne daß sie chemisch reagiert oder Salze bildet.

Denn es scheint mir unzweifelhaft, daß die mit dem pseudogelösten Blau in der Flüssigkeit verbleibende Säure ein merkliches Bestreben haben muß, das erstere auszuscheiden infolge des ihr innewohnenden Vermögens, emulgierte oder pseudogelöste Materie zu fällen.

Charakteristische Unterschiede zwischen Pseudolösungen, Emulsionen usw. und wahren Lösungen.

Ich glaube, daß im Geiste meiner Leser, wenn sie die Beschreibung der mit den beiden Arten Berlinerblau angestellten Versuche gelesen haben, kein Zweifel verbleiben wird an dem Auftreten einer Löslichkeit, die nicht wirklich eine solche ist, trotz äußerlicher Ähnlichkeiten. Die Fällung des Blaus durch salzige Substanzen und seine ursprüngliche Vereinigung mit dem Wasser, ohne merkbare Entwickelung von Wärme, unterscheiden Lösungen von Pseudolösungen so entschieden und so klar, daß sie eine bejahende Antwort dieser Frage liefern. Das vollständige Fehlen irgendwelcher Veränderung des Gesamtvolumens der Pseudolösung, wenn sie gefällt wird, bildet ein drittes charakteristisches Unterscheidungszeichen.

Drei klare, augenfällige und besondere Charakteristika genügen ausgezeichnet, um eine Substanz, die in einer Flüssigkeit gelöst ist, von einer solchen zu unterscheiden, die in Pseudolösung bleibt:

1. Die leichte, schnelle und vollständige Fällung der pseudogelösten Substanz durch gelöste Körper, welche weder die Substanz zersetzen, noch neue Verbindungen bilden, und die daher nur dadurch wirken, daß sie sich im Mittel der Pseudolösung ausbreiten. Diese löslichen Körper brauchen nicht in solcher Menge vorhanden zu sein, daß sie die Flüssigkeit sättigen, sondern ein kleines Quantum ist gewöhnlich wirksam; man kann daher nicht einwenden, daß es die pseudogelöste Substanz dadurch vertreibt, daß es das ganze Lösungsmittel imprägniert und keinen anderen Substanzen gestattet, darin zu verbleiben. Die Empfindlichkeit jeder Substanz in Pseudolösung, Emulsion oder Demulsion ist verschieden gegen die verschiedenen Fällungsmittel, so daß eine gegebene Substanz, welche eine gewisse Pseudolösung oder Emulsion heftig und unmittelbar zerstören kann, wenig oder gar keine Wirkung auf andere ähnliche Flüssigkeiten ausübt. Die Schwefelemulsion ist besonders empfindlich gegen Kaliumsulfat; das Berlinerblau wird von Zinksalzen rasch gefällt; Kasein wird durch das Labferment schnell zum Gerinnen gebracht; Albumin wird sofort von Kreosot koaguliert usw.

Die wahren Lösungen werden durch inerte Substanzen nicht gefällt: wenn hie und da ein Teil des gelösten Körpers aus einer Lösung gefällt wird, so geschieht dies, wenn sie mit einem anderen löslichen Körper gesättigt wird, welcher das Lösungsmittel begieriger an sich zieht und dadurch einen Teil des ersten Inhabers ersetzt.

2. Die Konstanz der Temperatur, wenn die emulgierbare oder pseudolösliche Substanz dem Menstruum einverleibt oder gezwungen wird, sich von ihm zu trennen und auszufallen. Gay-Lussac[17]) sagt, daß die Temperatur stets sinkt, wenn wahre Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit, ohne daß dabei chemische Verbindung zwischen beiden stattfindet, vor sich geht, weil der feste Körper, wenn er gezwungen wird, seine Molekülverbände zu zerstören und nach Art eines Gases durch die Flüssigkeit zu diffundieren, Wärme gebraucht, wie dies jede Substanz tut, wenn sie den elastischen Dampfzustand annimmt. Bei den emulgierten und pseudolöslichen Körpern findet eher eine Entfaltung von dünnen Häutchen oder von Bläschen und Teilchen statt, welche ursprünglich gerunzelt und zusammengefaltet waren[18]); der gelöste Körper geht vom festen in den gasförmigen oder wenigstens flüssigen Zustand über, während der pseudogelöste sich nur erweicht, ausdehnt oder aufquillt infolge der Durchdringung durch die Flüssigkeit, welche sich zwischen die Runzeln und Falten eindrängt. Da er demnach seinen Zustand nicht eigentlich verändert, so bedarf er der Wärme nicht, welche diese Zustandsänderung herbeiführt, und deshalb sollte keine Änderung der Temperatur stattfinden, wenn eine Pseudolösung oder Emulsion sich bildet oder zerstört wird.

3. Die Konstanz des Volumens, wenn zwei Substanzen sich vereinigen, um eine Pseudolösung zu bilden, so daß das Gesamtvolum genau der Summe der Volumina des Mittels und der emulgierten oder pseudogelösten Substanz entspricht[19]).

Um die Wichtigkeit dieses dritten charakteristischen Unterschiedes klarer zu machen, erinnere ich daran, daß Hosserfratz[20]) untersucht hat, ob das spezifische Gewicht der Körper im festen und im gelösten Zustande konstant bleibt, und dabei gefunden hat, daß es immer mehr oder weniger verschieden ist, was beweist, daß bei der

Auflösung die festen Körper sich ausdehnen oder zusammenziehen, so daß ihr spezifisches Gewicht und demnach ihr Volumen sich ändert (Thompson, Système de Chimie Tome III, pp. 109 et seq., Paris 1818). Die Folge hiervon ist eine Änderung im Gesamtvolumen von löslicher Substanz und Lösungsmittel; wenn es demnach, wie bei der Koagulation, möglich wäre, die gesamte gelöste Substanz, ohne zu konzentrieren oder zu verdampfen, vom Lösungsmittel zu trennen und beide in Gegenwart voneinander zu erhalten, so würde man bei der Trennung eine Zu- oder Abnahme des Gesamtvolumens beobachten. Bei den Pseudolösungen, Emulsionen und ähnlich gearteten Verbindungen zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten findet keine Änderung der respektiven Volumina der Bestandteile statt, weder bei der Bildung noch bei der Abscheidung. Albumin koaguliert im Wasser, in dem es aufgequollen war, ohne daß das Volumen der ganzen Masse sich verringert, obwohl es auf den ersten Blick scheinen sollte, daß infolge der Schrumpfung der Albuminhäutchen eine Kontraktion eintreten sollte. Kasein wird in der Milch durch Lab zum Gerinnen gebracht, ohne daß eine merkbare Änderung im Gesamtvolumen von Koagulum und Molke eintritt. Es sollten deshalb die gequollenen pseudogelösten oder emulgierten Körper, die eine Kategorie der besonderen Verbindungen zwischen Flüssigkeiten und festen oder weichen Körpern darstellen, gewiß keine Kontraktion oder Ausdehnung verursachen, wenn sie sich in der Flüssigkeit verteilen.

Wir haben nun drei charakteristische Unterschiede festgestellt, die eine leichte Probe ergeben, um die wahren Lösungen von den falschen oder scheinbaren mit Sicherheit zu unterscheiden; ich möchte wünschen, daß meine Kollegen daran denken, wenn sich die Gelegenheit bietet, so daß sie an einer größeren Anzahl von Emulsionen und Pseudolösungen, als den von mir untersuchten, erprobt werden mögen, und daß ihre Richtigkeit dadurch bestätigt werde, daß sie sich regelmäßig reproduzieren lassen. Soviel ich weiß, ist bisher nichts getan worden, mit der ausdrücklichen Absicht, die Begriffe mit solcher Genauigkeit zu definieren, wie ich versucht habe, dies zu tun. Noch hat irgend jemand vor mir über Emulsionen und Pseudolösungen von festen und weichen Körpern in Flüssigkeiten mit jener Klar-

heit gesprochen, mit welcher ich sie seit 1845 erörtert habe, zu welcher Zeit ich einige Betrachtungen über gewisse sonderbare, von Frémy beobachtete Phänomene in den *Annali de Scienze Naturali di Bologna* veröffentlichte, in der Märznummer jenes Jahres. Ich schrieb dort: „Stärke, Cholsäure, die eiweißartigen Körper sollten nicht wahrhaft im Wasser gelöst genannt werden, nach Art der Salze, weil sie darin eher im Zustande äußerster Quellung vorhanden sind, wobei ihre Zellen vom Menstruum durchdrungen und gespannt werden, wie es auch Liebig richtig annimmt[21]). Sie sind daher den emulgierten Körpern in gewisser Hinsicht ähnlich und unterscheiden sich von ihnen nur dadurch, daß sie die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit nicht verringern, während jene den Durchgang der Lichtstrahlen behindern und die Flüssigkeit trüben. Wenn Salze die ersteren aus der Flüssigkeit ausfällen, so tun sie nichts weiter, als im Verlaufe der Diffusion durch das Lösungsmittel molekulare Schwingungen hervorzurufen, durch deren Stöße die aufgequollenen Häutchen und Zellen schrumpfen und runzelig werden und unfähig, in der Flüssigkeit weiterhin verteilt zu bleiben, sich aus der Flüssigkeit abscheiden und absetzen.

Das gallertige basische Didymiumnitrat kann auf dem Filter nur mit großer Mühe gewaschen werden; wenn es anfängt, das Papier zu verstopfen, so braucht man es nur mit Ammoniumnitrat zu waschen, welches es komprimiert und die blasige Form seiner Teilchen zerstört — und diese Schrumpfung beweist, daß es der Stärke oder den Eiweißstoffen nicht unähnlich ist."

In einer anderen Arbeit unter dem Titel: „Einige Tatsachen aus der Physiologischen Chemie", veröffentlicht in denselben Annalen in der Februarnummer des Jahres 1846, schrieb ich im Verlaufe einer Erörterung über die wahrscheinliche Ursache der Gerinnung des den Adern entnommenen Blutes wie folgt: „*das Fibrin ist im Serum verflüssigt* und *schrumpft und runzelt sich* bei der Gerinnung infolge eines fermentartigen Agens, welches die Bläschen des verflüssigten Fibrins zusammenzieht" und ich fügte hinzu, indem ich meine Bemerkungen auf die Milch ausdehnte: „Lab tut nichts weiter, als daß es das Kasein veranlaßt, zu schrumpfen, und es aus einem gequollenen Zustand in stärker kontrahierte Zellen überführt".

Später, d. i. im April des oben erwähnten Jahres, hinterlegte ich bei der Societa di Agricultura di Reggio und übermittelte der R. Accademia Agraria di Torino eine lange theoretische und experimentelle Arbeit über die Milch, in welcher ich mehrere Tatsachen berichtete, die meine Ansichten über den Zustand der scheinbaren Lösung, in welchem Albumin, Kasein und ähnliche Körper in Flüssigkeiten vorhanden sind, stützen. Dieselben Gedanken sind auch in verschiedenen Notizen und Arbeiten zu finden, welche einzeln zu zitieren überflüssig wäre, da die oben wiedergegebenen Stellen genügend sind. Ich habe diese Daten den Chemikern ins Gedächtnis gerufen, nicht aus eitler Ruhmsucht, sondern damit es nicht vergessen werde, daß ich Baudrimont um ein Jahr oder mehr zuvorgekommen bin, was einige der Ideen betrifft, welche er in dem letzten Teile des Lehrbuchs der Chemie ausspricht (Baudrimont[22]), *Traité de Chimie*, Paris 1844—46, Bd. II). Dieses Werk begann im Jahre 1844 zu erscheinen und wurde erst gegen Ende des Jahres 1846 durch den oben angeführten letzten Teil beendet; auch gelangte es erst im laufenden Jahre in meine Hände, d. i. zwei Jahre nach der Veröffentlichung meiner Betrachtungen. Ich werde keinen zwecklosen Prioritätsstreit anfangen, der letzten Endes die Wissenschaft nicht fördert; ich möchte nur die Chemiker aufmerksam machen, daß sie, falls sie sich Baudrimonts Anschauungen anzuschließen haben sollten, eines nicht vergessen mögen, der in Italien dem französischen Chemiker voran oder wenigstens auf dem gleichen Wege wie jener daran ging, auf die sonderbare Art und Weise, in der quellbare oder emulgierte Substanzen sich in Flüssigkeiten verteilen, Licht zu werfen.

Anmerkungen.

1) Siehe Anm. 10 S. 12.

2) Tonerde und Kieselsäure. Die Bildung von kolloider Tonerde bei der Hydrolyse von Aluminiumazetat wurde von Gay-Lussac (Ann. de Chim. et de Phys. 74, 193 [1810]) und die Bildung von kolloider Kieselsäure bei der Zersetzung von Siliziumsulfid durch Wasser von Berzelius (Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. 2, 122 [Dresden und Leipzig 1833]) beschrieben; Selmi war den Arbeiten beider Autoren vertraut.

3) Oder bei sehr niedriger Konzentration ein stabiles Sol. Ebenso beim Kupferferrozyanid. Man erhält gerade noch stabile Sole des letzteren, wenn man Lösungen mit 0,7 gm $CuSo_4 + 5\,H_2O$ bzw. $K_4Fe(CN) + 3\,H_2O$ per L. verwendet und ein Volum der ersteren in ein gleiches Volum der letzteren gießt.

4) $Fe(CN)_6''''$ ist das stabilisierende Ion; auch bei der direkten Bereitung des Ferri- und Kupferferrozyanidsols ist ein Überschuß an Ferrozyanid die notwendige Bedingung.

5) Obwohl Selmi hier die stärkere fällende Wirkung der Salze zwei- und dreiwertiger Kationen beschreibt, weist er nicht auf den Einfluß der Wertigkeit hin und stellt hier wie auch in den übrigen Arbeiten keine quantitativen Versuche an.

6) In Ermangelung quantitativer Daten ist es schwer zu verstehen, warum Selmi die fällende Wirdung von Zn und Cd gegenüber den Salzen anderer zweiwertiger Kationen besonders hervorhebt. Sie mag vielleicht infolge der Bildung unlöslicher Ferrozyanide auch quantitativ größer sein als die der Erdmetallkationen.

7) Infolge der äußerst geringen Dissoziation des Salzes. $Hg^{\cdot\cdot}$ (aus $HgCl_2$) fällt As_2S_3 in geringerer Konzentration als die meisten zweiwertigen Kationen (Linder und Picton S. 121).

8) D. i. von etwa 88 Volumsprozenten.

9) vgl. S. 36.

10) vgl. S. 5.

11) „Molekulare Ausbreitung", vgl. Anm. 13.

12) Es ist sehr bemerkenswert, wie oft und nachdrücklich Selmi die Quellung als einen wesentlichen Faktor der Bildung von Pseudolösungen hervorhebt. Allerdings ist eine solche gerade beim Berlinerblau kaum anzunehmen, da andernfalls die vollständige Mischbarkeit mit Alkohol ohne Fällung kaum zu verstehen ist.

13) Gay-Lussac zieht die Parallele zwischen Lösung und Verdampfung in zwei Arbeiten (Ann. de Chim. et de Phys. 67, 435 [1839]; C. R. 8, 1000 [1839]) und formuliert seine Anschauung wie

folgt: „... es wäre schwer, nicht zuzugeben, daß bei der Auflösung wie bei der Verdampfung das Produkt bei jedem Temperaturgrade wesentlich bestimmt ist durch die Anzahl der Moleküle, welche in einem gegebenen Anteile des Lösungsmittels existieren können; sie trennen sich von ihm aus demselben Grunde, wie die elastischen Moleküle sich durch Erniedrigung der Temperatur niederschlagen, und wahrscheinlich außerdem noch, wie die letzteren, durch Kompression oder Volumsverringerung des Lösungsmittels." „*Die Auflösung wäre demnach im wesentlichen mit der Verdampfung verwandt* in dem Sinne, daß die eine wie die andere von der Temperatur abhängt, und daß sie ihren Veränderungen gehorchen. Daher sollten sie, wenn auch keine vollständige Identität der Wirkungen, zum mindesten viel Analoges darbieten."

[14]) Die Versuche sind viel zu grob, um die etwa auftretenden Wärmetönungen nachzuweisen. Linder und Picton versuchten ebenfalls, dieses Kriterion der Lösung (auf Arsentrisulfid) anzuwenden, doch konnten auch sie keine Wärmeentwicklung bei der Koagulation beobachten (Klassiker, Bd. 217 S. 75). Von neueren Versuchen sind zu erwähnen die von R. H. Kruyt und J. van der Spek (Koll.-Zeitschr. 24, 145 [1919]); diese Autoren fanden Fällungswärmen von 0,02—0,05 Grammkalorien per Gramm As_2S_3 und 2 Grammkalorien per Gramm Fe_2O_3.

[15]) Diese Vermutung ist richtig; Graham stellte durch Dialyse der Oxalsäurelösung kolloide Lösungen von Berlinerblau her (Phil. Trans. 151, Part I, 183 [1861]).

[16]) Die Bildung dieses weißen Reaktionsproduktes und dessen Verhalten bei der Verdünnung mit Wasser sind bereits von Berzelius kurz beschrieben (Lehrb. 4. Aufl. IV, 412 [Dresden und Leipzig 1832]).

[17]) a. a. O. Anm. 13.

[18]) Diese allerdings rein aprioristischen Vermutungen über die Struktur der pseudolöslichen Körper erinnern doch etwas an die späteren Mizellarhypothesen.

[19]) Bei den Suspensoiden ist die Konstanz des Volumens im allgemeinen schwer zu prüfen; für die Emulsoide trifft Selmis Behauptung nicht zu. Es sind z. B. bei Proteinsolen merkliche Kontraktionen gemessen worden; vgl. Herlitzka (Koll.-Zeitschr. 7, 250 [1910]), H. Chick und C. J. Martin (Ibid. 12, 71 [1913]).

[20]) Sic im Original, richtig Hassenfratz (Jean Henri) geb. 1755, gest. 1827. Er bestimmte die Dichte einer großen Anzahl bei 12,5° gesättigter Salzlösungen sowie von durch Verdünnung derselben bereiteten Lösungen (Ann. de Chim., 27, 113 [1798]; 28, 3, 282, 310 [1798]; 31, 284 [1799]).

[21]) Einen in diesem Sinne auszulegenden Passus konnte der Herausgeber in Liebigs Lehrbüchern nicht finden.

[illegible]) **Baudrimont**, Alexandre Édouard, geb. 25. Febr. 1806 zu Compiègne, gest. März 1880 zu Bordeaux. Dr. med. 1831, prakt. Arzt in Valenciennes, darauf Préparateur de Chimie am Collège de France und Professeur agrégé an der medizinischen Fakultät in Paris; von 1848 Professor der Chemie an der Fakultät der Wissenschaften in Bordeaux. Seine Anschauungen über kolloide Lösung und verwandte Themen bilden den Gegenstand eines vor kurzem erschienenen Aufsatzes von **Wilder D. Bancroft** (J. phys. Chem. 28, 256 [1924]).

Über die Zersetzungsprodukte der Schwefelwasserstoff- und schwefligen Säuren in wässeriger Lösung.

Von A. Sobrero und F. Selmi.

(Auszug aus einer der Akademie der Wissenschaften in Turin am 11. Juni 1849 vorgetragenen Arbeit.)

(Ann. Chim. et Phys. 28, 210 [1850].)

Leitet man in einen mit destilliertem Wasser gefüllten Kolben gleichzeitig schweflige Säure und Schwefelwasserstoffsäure, so lösen sich die Gase und zersetzen einander unter Abscheidung von Schwefel. Zugleich nimmt die Flüssigkeit (und dies ist eine bekannte Tatsache) eine sehr ausgesprochene saure Reaktion an und färbt sich gelb, wobei sie Schwefel auflöst. Es ist bekannt, daß Wackenroeder[1]) als Produkt dieser Reaktion die Pentathionsäure entdeckt hat. Dieser Chemiker leitete Schwefelwasserstoff in Wasser, das vorher mit schwefliger Säure gesättigt worden war; er sättigte hierauf mit Bariumkarbonat, um dann das Salz mittels absoluten Alkohols zu fällen. Es schien uns von Interesse, zu untersuchen, ob sich durch die obige Reaktion nur die Pentathionsäure, aus der Reihe der Thionsäuren, bilden konnte. Zu diesem Zwecke haben wir Wackenroeders Verfahren abgeändert, indem wir beider Gase gleichzeitig und kontinuierlich während einiger Tage in einen nahezu mit destilliertem Wasser gefüllten Kolben leiteten; auf diese Weise erhielten wir sehr konzentrierte saure Flüssigkeiten, in denen wir die verschiedenen, möglicherweise gebildeten Säuren hätten erkennen können, was bei den sehr verdünnten Lösungen, die man nach der Wackenroederschen Methode erhalten muß, nicht möglich gewesen wäre. Wir haben also unsere Apparatur zusammengestellt, und, nachdem die Operation einige Stunden im Gange war, haben wir von Zeit zu Zeit dem Kolben eine gewisse Menge Flüssigkeit entnommen, die mit Barium-

karbonat gesättigt wurde. Die filtrierte Barytsalzlösung wurde in verdünnten Alkohol gegossen, um etwa gebildetes und gelöstes Bariumhyposulfit abzuscheiden, und dann in sehr starken Alkohol. Wir haben dann das in dieser Flüssigkeit abgeschiedene Salz analysiert. Es ist gewiß, daß wir auf diesem Wege immer dieselben analytischen Daten hätten erhalten sollen, falls die Reaktion zwischen den beiden Gasen nur Pentathionsäure ergab. Das Experiment hat jedoch bewiesen, daß die Resultate sehr veränderlich sind. Wir haben in der Tat sehr oft Salze erhalten, die eine Zusammensetzung ergaben, welche sie als Gemische von Bariumpenta- und -tetrathionat kennzeichnete. Manchmal haben wir das Tetrathionat gefunden, welches bei der Analyse die von Fordos und Gelis diesem Salze zugeschriebene Zusammensetzung ergab. Wir haben gefunden:

			Fordos und Gelis
Baryt	38,74	38,65	38,50
Schwefel	32,88	32,68	32,25
Sauerstoff, an Schwefel gebunden	19,81	19,55	20,16
Wasser	9,12	9,12	9,02

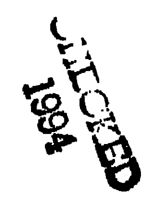
Mehreremals füllten wir die mit Baryt gesättigt und durch starken Alkohol ausgefällte saure Flüssigkeit, nachdem sie sich durch längeres Stehen geklärt hatte, in ein unvollkommen verschlossenes Gefäß und erhielten durch langsame Verdampfung prismatische Kristalle, die nach dem Trocknen etwas Alkohol zurückhielten und in denen das Verhältnis zwischen Baryt und Schwefel zu 1 Äquivalent des ersteren auf 4,5 des letzteren, d. i. zu 2 Äquivalenten auf 9, gefunden wurde, was die Zusammensetzung des Bariumpentatetrathionats nach Ludwig ist. Wir haben auch unter den Reaktionsprodukten der schwefligen und Schwefelwasserstoffsäure Pentathionsäure, unterschweflige Säure und Schwefelsäure gefunden; nie gelang es uns, Langlois Säure zu finden. Es wäre von Wichtigkeit, bestimmen zu können, unter welchen Umständen sich vorzugsweise die eine oder die andere der oben erwähnten Säuren bildet; jedenfalls muß die Verschiedenheit der Produkte vom relativen Verhältnisse der beiden Gase abhängen und ferner von der Konzentration der Flüssigkeit, in welcher sie sich zersetzen,

und von der Temperatur. Wir haben keinerlei positive Daten in dieser Hinsicht.

Die Flüssigkeit, in der die schweflige und die Schwefelwasserstoffsäure sich zersetzen, gibt einen sehr reichlichen Niederschlag von Schwefel; sie hält außerdem noch viel Schwefel zurück, der sich abscheidet, wenn man sie mit einem Karbonate oder einer starken Base, z. B. Kali, Soda usw., sättigt. Der Schwefel, der sich während der Zersetzung der Gase abscheidet, ist immer von schön gelber Farbe, aber manchmal undurchsichtig, manchmal durchscheinend oder beinahe durchsichtig. Von der Flüssigkeit durch Dekantation abgetrennt hat er eine stark saure Reaktion; setzt man Wasser dazu, so zerteilt er sich darin unter Bildung einer Emulsion, aus der er sich nicht wieder abscheidet, selbst nach sehr langem Stehen (mehrere Monate). Verdünnt man mit viel Wasser, so gibt er eine beinahe durchsichtige Flüssigkeit. Setzt man der Schwefelemulsion ein wenig von einer wässerigen Lösung eines Kali- oder Natronsalzes zu, so erhält man sofort einen Niederschlag von Schwefel; aber (eine sonderbare Sache), wenn man ein Natronsalz verwendet hat, so hat der Schwefel die Fähigkeit, sich im Wasser zu zerteilen, nicht verloren. Um sich hiervon zu überzeugen, braucht man nur die das Natronsalz enthaltende Flüssigkeit zu dekantieren und den Niederschlag mehrere Male mit destilliertem Wasser zu waschen; beim zweiten oder dritten Waschen setzt der Schwefel sich nicht mehr ab; die Emulsion bildet sich von neuem. Hat man dagegen ein Kalisalz [2]), und besonders das Sulfat, benützt, so hat der Schwefel vollständig die Fähigkeit verloren, sich im Wasser zu emulgieren; er hat eine teigige Konsistenz angenommen und ist klebrig und elastisch wie Kautschuk geworden; er widersteht unbegrenzt wiederholtem Waschen, ohne dies ganz besondere Wesen zu verlieren. Dieser Schwefel hält hartnäckig eine gewisse Menge der Säuren, in denen er gefällt wurde, zurück; er verliert durch die Einwirkung von Ätzalkalien oder Alkalikarbonaten unmittelbar seine Elastizität. Der emulgierbare Schwefel verliert diese Eigenschaft, wenn er lange der Luft ausgesetzt bleibt; er wird zerbrechlich oder besser gesagt pulverig. Der durch Kalisulfat gefällte elastische Schwefel bewahrt seine Elastizität auch, wenn er lange der Luft ausgesetzt bleibt; wir haben solchen, der vor

einigen Monaten hergestellt wurde und nichts von dieser Eigenschaft verloren hat. Wir haben uns außerdem überzeugt, daß er trotz wiederholten Waschens immer noch etwas von dem zur Fällung benützten Kalisulfat enthält. Wir haben oben erwähnt, daß die durch Zersetzung der beiden Gase gebildete saure Flüssigkeit noch viel Schwefel enthält. Um sich hiervon zu überzeugen, genügt es, ihr etwas neutrales Kali- oder Natronsalz zuzusetzen. Wir haben Flüssigkeiten gehabt, die 17—18° am Aräometer [8]) zeigten, welche auf Zusatz kleiner Mengen der obenerwähnten Salze als Ganzes erstarrten. Diese ungeheure Menge Schwefel ist sozusagen gelöst, denn sie beeinträchtigt die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit kaum. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag bietet, was die Emulgierbarkeit oder die Neigung, elastisch und nicht emulgierbar zu sein, betrifft, dieselben Unterschiede und dieselben Phänomene dar, die wir an dem während der Zersetzung der beiden Gase gefällten Schwefel beschrieben haben. Der Schwefel kann demnach in seinem Wesen in ganz eigenartiger Weise modifiziert werden durch die Gegenwart der Substanzen, innerhalb welcher er gefällt wird und welche ihm hartnäckig anhängen, wahrscheinlich durch einfache Adhäsion; und er kann entweder emulgierbar oder einen Zustand der Aggregation annehmen, der ihn daran verhindert, sich im Wasser zu zerteilen. Es stellt sich des weiteren heraus, daß der emulgierbare Schwefel Phänomene zur Schau trägt, welche jenen ganz analog sind, die sich an vielen anderen Körpern beobachten lassen; Körpern, welche die Fähigkeit besitzen, sich in einer Flüssigkeit zu dispergieren und zu zerteilen, ohne sich jedoch geradezu darin zu lösen, wie z. B. die Seife, die Stärke und das Berlinerblau, an welchen der eine von uns, Selmi, bereits Beobachtungen gemacht hat, die den hier dargelegten analog sind. Diese Tatsachen gehören in eine Klasse von Phänomenen, welche Selmi gut charakterisiert hat und die er unter dem Titel: „Pseudolösungen" zusammengefaßt hat. Es will scheinen, daß die Anzahl der pseudolöslichen Körper ziemlich groß ist. Wir haben bereits einige Untersuchungen über dieselben unternommen; die Körper von organischer Natur scheinen uns von diesem Gesichtspunkte aus großes Interesse zu bieten.





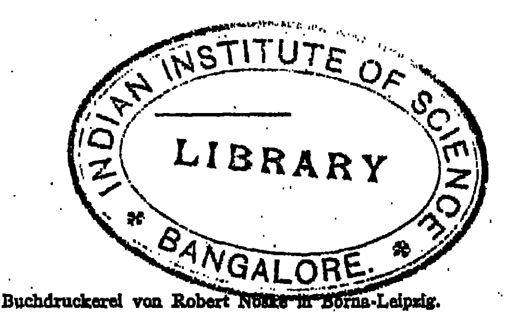
Anmerkungen.

[1]) Wackenroeder im Original, richtig Wackenroder. Seine Arbeiten über Pentathionsäure erschienen im Archiv der Pharm. 48, 40; Ann. d. Chem. u. Pharm. 60, 189 (1846). Die Reaktion zwischen H_2S und SO_2 wurde weiter studiert von J. Stingl und Th. Morawski, Journ. f. prakt. Chem. [2] 20, 76 (1879), und H. Debus, Journ. Chem. Soc. 53, 278 (1888). Letzterer Autor weist ausdrücklich auf die Ähnlichkeit des abgeschiedenen Schwefels mit Grahams Kolloiden hin: „Überblicken wir die Eigenschaften des Schwefels, wie er in der Wackenroderschen Flüssigkeit vorhanden ist und aus derselben durch teilweise Verdampfung erhalten werden kann, so finden wir, daß er alle Eigenschaften besitzt, welche Graham als für die Kolloide charakteristisch beschreibt.

„Der in der Wackenroderschen Lösung gelöste Schwefel diffundiert nicht durch porösen Ton oder durch Pergament."

[2]) Kalisalz. Die Unterschiede im Verhalten des Koagulums bei der Fällung mit verschiedenen Salzen einwertiger Kationen sind auch von S. Oden beobachtet worden (Der kolloide Schwefel, Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. Ser. IV Vol. 3 Nr. 4 S. 157 [1913]). Es ist „mit Kaliumsalzen hart, fast zu einem Kuchen erstarrt".

[3]) 17—18° am Aräometer. Vermutlich Beaumé: dies entspricht einer Dichte von 1,14—1,15 und einem Schwefelgehalte von ungefähr 25 Prozent. Von Oden (a. a. O. S. 81) sind Sole mit einem Schwefelgehalte von 45 Prozent und einer Dichte von 1,24 hergestellt worden, jedoch nach einem anderen Verfahren.



Buchdruckerei von Robert Noske in Borna-Leipzig.